

PCT/BR 00 /00066



REC'D 17 AUG 2000	
WIPO	PCT

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL

BR 00/00066

MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR

INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CÓPIA OFICIAL

PARA EFEITO DE REIVINDICAÇÃO DE PRIORIDADE

O documento anexo é a cópia fiel de um Pedido de Patente de Invenção Regularmente depositado no Instituto Nacional da Propriedade Industrial, sob o número PI 9902606-6 de 23/06/1999.

Rio de Janeiro, em 14 Julho de 2000.

A handwritten signature in cursive ink, appearing to read 'Glória Regina Costa'.  
Glória Regina Costa  
Chefe do NUCAD

**PRIORITY  
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)



Protocolo

Número (21)

(Uso exclusivo do INPI)

**DEPÓSITO****Pedido de Patente ou de  
Certificado de Adição**

depósito / /

Espaço reservado para etiqueta (número e data de depósito)

**Ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial:**

O requerente solicita a concessão de uma patente na natureza e nas condições abaixo indicadas:

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: DALTRO GARCIA PINATTI

1.2 Qualificação: BRASILEIRA, DOUTOR EM FÍSICA DE MATERIAIS

1.3 CGC/CPF: 156.114.348/00

1.4 Endereço completo: RUA OSWALDO ARANHA 1194 CASA 1, VILA ZELIA LORENA,  
SÃO PAULO BR- BRASIL

1.5 Telefone: ( )

FAX: ( )

( X ) continua em folha anexa

**2. Natureza:** 2.1 Invenção  2.1.1. Certificado de Adição  2.2 Modelo de UtilidadeEscreva, obrigatoriamente e por extenso, a NaturezaInvenção**3. Título da Invenção, do Modelo de Utilidade ou do Certificado de Adição (54):**  
"COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA"

( ) continua em folha anexa

**4. Pedido de Divisão do pedido nº.** \_\_\_\_\_, de \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_.**5. Prioridade Interna - O depositante reivindica a seguinte prioridade:**

Nº de depósito \_\_\_\_\_ Data de Depósito \_\_\_\_/\_\_\_\_/(66)

**6. Prioridade - o depositante reivindica a(s)-seguinte(s) prioridade(s):**

País ou organização de origem	Número do depósito	Data do depósito

( ) continua em folha anexa

**7. Inventor (72):**

Assinale aqui se o(s) mesmo(s) requer(em) a não divulgação de seu(s) nome(s) (art. 6º § 4º da LPI e item 1.1 do Ato Normativo nº 127/97)

7.1 Nome: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.2 Qualificação: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.3 Endereço: -VIDE FOLHA ANEXA-

7.4 CEP:

7.5 Telefone ( )

( ) continua em folha anexa

**8. Declaração na forma do item 3.2 do Ato Normativo nº 127/97:**

( ) em anexo

**9. Declaração de divulgação anterior não prejudicial (Período de graça):**

(art. 12 da LPI e item 2 do Ato Normativo nº 127/97):

( ) em anexo

**10. Procurador (74):**

10.1 Nome e CPF/CGC: DANNEMANN, SIEMSEN, BIGLER & IPANEMA MOREIRA  
33 163 049/0001-14

10.2 Endereço: RUA MARQUES DE OLINDA, 70  
RIO DE JANEIRO

10.3 CEP: 22251-040 ; 10.4 Telefone: (021) 553 1811

**11. Documentos anexados (assinal e indique também o número de folhas):**

(Deverá ser indicado o nº total de somente uma das vias de cada documento)

X	11.1 Guia de recolhimento	01 fls	X	11.5 Relatório descritivo	37 fls.
	11.2 Procuração	fls	X	11.6 Reivindicações	01 fls.
	11.3 Documentos de prioridade	fls	X	11.7 Desenhos	11 fls.
	11.4 Doc. de contrato de Trabalho	fls	X	11.8 Resumo	01 fls.
X	11.9 Outros (especificar): Folha anexa de inventores				01 fls.
X	11.10 Total de folhas anexadas:				52 fls.

**12. Declaro, sob penas da Lei, que todas as informações acima prestadas são completas e verdadeiras**

Rio de Janeiro 23 de junho de 1999.

Local e Data

Assinatura e Carimbo

Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

33 163 049/0001-14

P-98773-SDA

---

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: CHRISTIAN ALEXANDRE VIEIRA

1.2 Qualificação: BRASILEIRA, MESTRE EM 1.3 CGC/CPF: 019.818.888/96  
CIEN. ESPACIAIS/COMBUSTÃO

1.4 Endereço completo: AV. ANDRADE NEVES, 710 APT. 33, CENTRO CAMPINAS,  
SÃO PAULO, BR - BRASIL

1.5 Telefone: ( )

FAX: ( )

( ) continua em folha anexa

---

**1. Depositante (71):**

1.1 Nome: ALVARO GUEDES SOARES

1.2 Qualificação: BRASILEIRA, FÍSICO 1.3 CGC/CPF: 101.596.528/80

1.4 Endereço completo: RUA MADRE AMANDA DE CASTRO JUNQUEIRA, 117,  
MIRANTE MOGI MIRIM, SÃO PAULO BR - BRASIL

1.5 Telefone: ( )

FAX: ( )

( ) continua em folha anexa

---



07. INVENTOR(ES) ENDERECHO(S): (72)

P-098773

DALTRO GARCIA PINATTI,  
BRASILEIRA, DOUTOR EM FISICA DE MATERIAIS,  
RUA OSWALDO ARANHA 1194, CASA 1 - VILA ZELIA, LORENA, SAO PAULO, BR,  
CPF.156.114.348-00;

CHRISTIAN ALEXANDRE VIEIRA,  
BRASILEIRA, MESTRE EM CIEN. ESPACIAIS/COMBUSTAO,  
AV. ANDRADE NEVES, 710, APT. 33, CENTRO, CAMPINAS, SAO PAULO, BR,  
CPF.019.818.888-96;

ALVARO GUEDES SOARES,  
BRASILEIRA, FISICO,  
RUA MADRE AMANDA DE CASTRO JUNQUEIRA, 117, MIRANTE, MOGI MIRIM, SP, BR,  
CPF.101.596.528-80;

P-098773



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para  
"COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA".

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a um novo combustível obtido a 5 partir de biomassa.

Antecedentes da Invenção

A energia obtida a partir de biomassa é altamente positiva do ponto de vista energético. Por exemplo, a eficiência energética da chamada biomassa de rotação curta é de 89,5% e a razão de energia líquida é de 10 9,48 vezes. Entretanto, apesar desta fantástica eficiência energética, a biomassa não consegue competir com combustíveis fósseis devido aos altos custos decorrentes do grande número de etapas necessárias à sua produção e também devido à dificuldade de manipulação da biomassa bruta, o que a torna pouco prática.

15 Deve-se levar em conta os seguintes pontos referentes ao ciclo de produção da biomassa: 1) o plantio e o cultivo (propagação); 2) despesas com nutrientes (fertilização); 3) insolação; 4) temperatura; 5) precipitação; 6) condições de solo e água; 7) método de colheita; 8) resistência a doenças; 9) competição em área com produção de alimentos, pastagens e 20 fibras; 10) disponibilidade de área; 11) transporte de biomassa bruta.

As biomassas são compostas por celulose, hemicelulose e lignina com composição exemplificada na Tabela 1 e microestrutura conforme ilustrada na Figura 1.

Tabela 1

Parede Celular	Composição Típica - Pinho (%)		
	Hemicelulose	Celulose	Lignina
LM - Lamela do Meio	-	-	3,0
P - Parede Primária	1,4	0,7	8,4
S - Parede Secundária			
S <sub>1</sub>	3,7	6,1	10,5
S <sub>2</sub>	18,4	32,7	9,1
S <sub>3</sub>	5,2	0,8	
Total	28,7	40,3	31,8

As paredes celulares são compostas de macrofibrilas, microfibrilas, micelas e moléculas de celulose. O núcleo das células (citoplasmas) é composto de soluções aquosas. As fórmulas a seguir representam os cálculos aproximados da superfície específica (área por unidade de massa) da biomassa na hipótese de sua microestrutura ser completamente liberada.

1 - Geometria com secção Quadrada e comprimento l (S e M: superfície e massa da célula).

$$S = 4bl; M = 4ble\rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{4bl}{4ble\rho} = \frac{1}{e\rho}$$

10

$$\frac{S}{M} = \frac{1}{e\rho} = \frac{1}{1,0 \times 10^{-6} \times 1,5 \times 10^6} = 0,67 m^2/g$$

Largura da célula

$$b = 10 \mu\text{m}$$

Espessura da parede da célula

$$e = 1,0 \mu\text{m}$$

$$\rho = 1,5 \text{ g/cm}^3$$

$$= 1,5 \times 10^6 \text{ g/m}^3$$

2 - Área específica das macrofibrilas, microfibrilas, miscelas e moléculas de celulose.

$$S = \pi\phi l; M = \frac{\pi\phi^2}{4} l\rho \therefore \frac{S}{M} = \frac{\pi\phi l}{\frac{\pi\phi^2}{4} l\rho} = \frac{4}{\phi\rho}$$

15

2.a - Área específica da macrofibrila ( $\phi = 50\text{nm}$ ; Macroporos>50nm)

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{50 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 53 \text{m}^2/\text{g}$$

2.b - Área específica da microfibrila ( $\phi=50/4 = 12,5\text{nm}$ ; Mesoporos 2nm  $<\phi<50\text{nm}$ )

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{12,5 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 213 \text{m}^2/\text{g}$$

5 2.c - Área específica da miscela ( $\phi = (12,5/4)\text{nm} = 3,1\text{nm}$ ; Microporos  $\phi <2,0\text{nm}$ )

$$\frac{S}{M} = \frac{4}{3,1 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 860 \text{m}^2/\text{g}$$

2.d - Área específica das moléculas de celulose ((3,1/6)nm = 0,517nm)

$$\frac{S}{M} = \frac{1}{0,517 \times 10^{-9} \times 1,5 \times 10^6} = 1290 \text{m}^2/\text{g}$$

10  $N = 1 + 6 \sum_0^n n_i = 1, (1+6=7), (1+6+12=19), (1+6+12+18=37).$

A área específica teórica da célula é da ordem de  $0,7\text{m}^2/\text{g}$ , da macrofibrila da ordem de  $50\text{m}^2/\text{g}$ , da microfibrila da ordem de  $200\text{m}^2/\text{g}$ , da miscela da ordem de  $900\text{m}^2/\text{g}$  e das moléculas da ordem de  $1300\text{m}^2/\text{g}$ .

Quanto se trata de combustíveis sólidos, sua combustão convencional compreende 5 zonas: 1<sup>a</sup> zona sólida não-reativa (aquecimento e secagem), 2<sup>a</sup> zona de reação de fase condensada (pirólise sólida), 3<sup>a</sup> zona de reação de fase gasosa (pirólise de fase gasosa e oxidação), 4<sup>a</sup> zona de combustão primária (fase gasosa) e 5<sup>a</sup> zona de reação pós-chama (combustão secundária). A cinética e reações específicas de cada zona não é ainda completamente conhecida.

A Figura 2 ilustra o modelo conceitual de combustão convencional para madeira. Madeira é anisotrópica e higroscópica e suas fibras (traqueídas) são ocas e possuem comprimento de 3,5 a 7,0mm em madeiras moles e 1 a 2 mm em madeiras duras. A água ligada é da ordem de 23% e a umidade total chega a 75%. Celulose, hemicelulose e lignina se comportam como polialcoois onde o grupo funcional principal é o grupo OH. A celulose é um polissacarídeo linear de anidroglucose com ligações 1→4-β-

- glucosídicas. Após oxidação, os grupos funcionais são carbonílicos, cetonas e carboxílicos. Já a hemicelulose é um polissacarídeo com cadeia ramificada cujas componentes principais são 4-O-metilglucoroxilananas em madeiras duras e glucomanas em madeiras moles. Os principais grupos funcionais da hemicelulose são carboxílicos, metílicos e hidroxílicos. A lignina, por outro lado, é um esqueleto tridimensional de 4 ou mais unidades fenilpropano substituídas. Os blocos construtivos básicos são álcoois guaiquil (madeiras moles) e álcool seringil (para os dois tipos de madeira) e as ligações dominantes são as  $\beta$ -O-4.
- As estruturas da celulose e lignina são altamente oxigenadas e a localização dos grupos funcionais são úteis na compreensão dos mecanismos de pirólise e oxidação.
- Para efeito de comparação, a estrutura do carvão mineral é aromática, possui poucos grupos funcionais hidroxílicos e ligações  $\beta$ -O-4.
- Nitrogênio e enxofre fazem parte dos anéis estruturais com pouco nitrogênio existente na forma amina. É altamente significante o teor de oxigênio nos carvões ser muito baixo quando comparado a madeiras, conferindo a estas maior reatividade.
- Tem-se que na combustão convencional da madeira, o estágio de secagem envolve, de fato, 4 etapas: 1<sup>a</sup>) energia necessária para aquecer a madeira até 100°C (373°K) =  $0.08 \times 100 \times (1 - TU)$  kJ/kg onde TU é o teor percentual de umidade; 2<sup>a</sup>) energia necessária para aquecer a água =  $4,2 \times 100$  kJ/kg; 3<sup>a</sup>) energia necessária para vaporizar a água = 2,26 MJ/kg e 4<sup>a</sup>) a energia necessária para liberar a água ligada  $15,5 \times TU$  kJ/kg (média).
- O valor predominante é a energia de vaporização da água.

No estágio de aquecimento são três os fatores que têm influência: o primeiro é a energia de aquecimento até a temperatura de pirólise (500 a 625 °K); o calor específico da madeira é 1113 J/g a 273 °K e 1598 J/g a 373 °K enquanto que o calor específico da madeira com 35% de umidade é de 2,343 J/g a 300 °K. Em segundo lugar temos a influência da umidade impedindo que o núcleo da partícula seja aquecido até a temperatura em que a água é evaporada e estabelecendo estágios de reação. O terceiro

fator de influência é a umidade no aumento da condutividade térmica da partícula de madeira podendo no máximo dobrar seu valor. Além da influência da umidade na secagem e aquecimento, ela tem significativos efeitos na pirólise de estados sólido.

- 5            O estágio seguinte é o estágio da pirólise sólida. Nesta zona de combustão prevalecem reações de clivagem das moléculas em fragmento gasoso e reações de condensação produzindo carvão [alcatrão resultando em 3 frações finais: uma gasosa, uma líquida e uma sólida – carvão]. As temperaturas de pirólise são: hemicelulose (500 – 600 °K), celulose (600 – 10 650 °K) e lignina (500 a 773 K). A tabela 2 apresenta os produtos da pirólise da celulose e xilana, notando-se o alto teor de alcatrão que acarreta uma combustão secundária próxima dos óleos para a madeira.

Tabela 2: Produtos da Pirólise da Celulose (873 °K) e Xilana (773 °K)

*Produto	Celulose (% P)	Xilana (% P)
Acetaldeído	1,5	2,4
Acetona-Propinaldeído	0,0	0,3
Furânicos	0,7	Tr
Propenol	0,8	0,0
Metanol	1,1	1,3
2-Metilfuran	Tr	0,0
2,3-Butanediona	2,0	Tr
1-Hidróxi-2-Propano glicoxal	2,8	0,4
Ácido Acético	1,0	1,5
2-Furaldeído	1,3	4,5
5-Metil-2-Furaldeído	0,5	0,0
CO <sub>2</sub>	6,0	8,0
H <sub>2</sub> O	11,0	7,0
Carvão	5,0	10,0
Alcatrão	66,0	64,0

Tr = Traço

A abertura dos anéis aromáticos é um passo intermediário na formação dos voláteis, gerando ácido acético e acetaldeído que são decompостos por decarboxilação do ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ ) e decarbonilação do acetaldeído ( $\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ ). A partir da hemicelulose, o produto resultante é  $\text{C}_2\text{H}_4$  e CO a partir do propanol. Nas zonas seguintes haverá seqüência na pirólise e oxidação tendo como produtos finais o  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , CO e  $\text{CO}_2$ .

A pirólise da lignina é diferente em comparação com a hemicelulose e celulose e a 823 K produz os seguintes componentes: carvão (55%), fração gasosa (45%) composta de CO (50%)  $\text{CH}_4$  (38%),  $\text{CO}_2$  (10%) e  $\text{C}_2\text{H}_6$  (2%). O alcatrão é composto de fenilacetileno, antraceno e naftaleno. A tabela 3 mostra a formação de carvão na pirólise de vários materiais.

Tabela 3: Formação de Carvão na Pirólise de Vários Materiais (673K)

Material	Carvão (%P)
Celulose	14,9
Poplar (madeira)	21,7
Larch (madeira)	26,7
Aspen (galhos)	37,8
Douglas (casca)	47,1
Lignina Klason	59,0

A umidade também tem uma grande influência na pirólise da partícula pois provoca uma enorme diferença de temperatura entre o centro e a periferia da partícula (400 °K), criando uma separação física entre a zona de aquecimento e secagem e a zona de pirólise. A influência dominante da umidade é reduzir a temperatura de chama do combustor dirigindo o produto para carvão e reduzindo a taxa de pirólise. A temperatura teórica de chama da combustão da madeira é dada por:

$$T_a = 1920 - (1,51[\text{TU}/(1-\text{TU})] \times 100) - 5,15 X_{\text{exAr}}$$

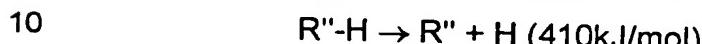
onde  $T_a$  (K) é a temperatura adiabática de chama, TU é a fração do teor de umidade e  $X_{\text{exAr}}$  é a percentagem de excesso de Ar. Além da redução da temperatura adiabática há um aumento do excesso de ar dado por:

$$X_{\text{exAr}}(\%) = 40[\text{TU}/(1-\text{TU})]$$

Para  $\text{TU} > 33\%$ ,  $T_a = 1740^\circ\text{K}$  e para  $\text{TU} = 50\%$ ,  $T_a = 1560^\circ\text{K}$  e consequentemente, ocorre diminuição do teor de voláteis e aumento do teor de carvão.

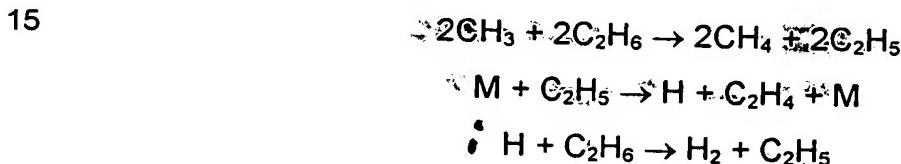
- Por último, merece ser citado que as cinzas reduzem a temperatura local e catalisam a formação de carvão.

A seguir ocorrem as reações de pré-combustão que representam a clivagem de voláteis em fragmentos de radicais dominados por reações de iniciação de cadeias do tipo:



onde  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_6, \text{CH}_3$ , etc. e  $\text{R}'' =$  grupo metílico.

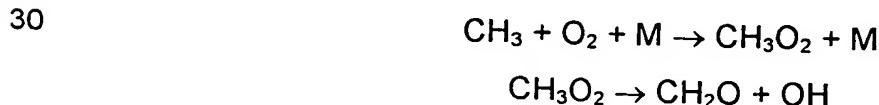
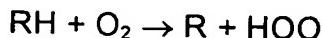
Em madeira, a primeira reação é a mais provável devido à sua menor energia, seguindo abaixo um exemplo da mesma:



onde  $\text{M}$  é uma partícula ou molécula removedora de calor (cinza ou vapor).

- Se  $\text{R}''$  contém dois ou mais carbonos, a ligação C-C será quebrada preferencialmente no lugar da ligação C-H. Além das reações de iniciação de cadeia, a zona de pré-combustão inclui reações de redução com recombinações de radicais  $\text{R} + \text{R}' \rightarrow \text{R}-\text{R}'$  especialmente se a zona de pré-combustão é espacialmente ampla. Um exemplo disto é a recombinação de nitrogênio formando  $\text{N}_2$  em vez de  $\text{NO}_x$ .

- 25      Após as reações de pré-combustão ocorrem as reacões de combustão Primária: oxigênio e combustível misturados na zona de combustão primária resulta numa série de reações de radicais livres produzindo  $\text{CO}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$ .



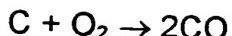
A partir de CH<sub>2</sub>O são formados HCO e CO (CH<sub>2</sub>O + (1/2)O<sub>2</sub> → HCO + OH ou CH<sub>2</sub>O + O<sub>2</sub> → CO + 2HO) e sua concentração é maximizada em temperaturas de chama de 1320K que é a faixa de temperatura de combustão da madeira.

5 Finalmente ocorrem as reações de pós-combustão: os processos de combustão de madeira são de baixa temperatura ocorrendo reações de terminação de cadeias na combustão secundária. O radical hidroxil (CH<sub>2</sub>O) tem grande significado quando em grandes concentrações. As reações de terminação principais são:



sendo esta última de menor importância nesta zona. A formação de CO<sub>2</sub> a partir de CO é controlada pela concentração de OH que é relativamente alta para sistemas de baixa temperatura (madeira). Conclui-se que a terminação de cadeia é a recombinação de radicais H e OH auxiliado por espécies removedoras de calor (M). A relação C:H é relativamente alta para madeiras moles (1:1,45) e madeiras duras (1:1,37) comparada com carvões minerais (1:0,7). A pirólise sólida de madeira produz água, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> resultando em substancial quantidade de hidrogênio nos gases voláteis para aumentar o radical hidroxil para completa e rápida oxidação (maior reatividade). Não há na literatura expressões completas para este sistema devido ao grande número de variáveis associadas à oxidação dos voláteis de madeira.

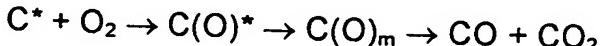
25 Na combustão do carvão (de madeira), tem-se que o carvão advindo da pirólise é poroso e contém vários radicais livres para ataque do O<sub>2</sub>. Além disso, contém oxigênio e hidrogênio, sendo sua fórmula química empírica C<sub>6,7</sub>H<sub>3,3</sub>O. Três mecanismos foram propostos para a oxidação do carvão de madeira, reconhecendo que a razão de sua combustão é limitada pelos sítios de radicais livres na superfície. A oxidação do carvão é também limitada pelo transporte de massa. O primeiro mecanismo é o de Boudouard como indicador geral da combustão do carvão



Esta reação é altamente endotérmica com as seguintes constantes de reação:  $1,1 \times 10^{-2}$  ( $800^{\circ}K$ ), 1,9 ( $1100^{\circ}K$ ) e 57,1 ( $1200^{\circ}K$ ). O CO liberado é volátil e sua combustão é completada na chama fora da partícula.

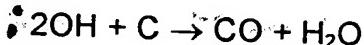
- 5 O segundo mecanismo é a adsorção química do  $O_2$  diretamente sobre o carvão. A energia de ativação da adsorção de  $O_2$  na superfície porosa do carvão varia de 54kJ/mol a 105kJ/mol respectivamente para as quantidades quimicamente adsorvidas de zero a 2,5 moles de  $O_2$  por grama de carvão. As reações de adsorção química são:

10



O asterisco indica um sítio ativo de reação, m significa espécie móvel e es significa espécie estável. Os sítios ativos do carvão de madeira podem ser gerados pelos mecanismos de pirólise.

- 15 15 O terceiro mecanismo de oxidação do carvão de madeira envolve reações de radicais hidroxilas nos sítios ativos dados por:



- 20 Radicais hidroxilas são gerados internamente por clivagem homolítica dos vários grupos funcionais hidroxílicos existentes na madeira ou dissociação da unidade liberada pelo combustível. As influências da umidade na oxidação do carvão não são bem conhecidas como no caso da pirólise da madeira. Especula-se que a umidade "apaga" os sítios reduzindo a taxa de oxidação do carvão. A presença de umidade retarda a taxa de oxidação do carvão de madeira.

Em resumo, a combustão da madeira é um processo de multi-estágios envolvendo aquecimento e secagem, pirólise de estado sólido produzindo voláteis e carvão, reações de fases gasosas (pré-combustão, combustão primária e pós-combustão) e combustão do carvão. Os vários grupos funcionais existentes na madeira geram um significativo número de produtos voláteis da pirólise sólida de partículas, sendo que os vários grupos funcionais e o alto teor de alifáticos aumenta a reatividade da madeira, contribuin-

- 30

do para a alta proporção de chamas na combustão da madeira relativos aos carvões minerais. A umidade aumenta a condutividade térmica, resulta em maior produção de carvão na pirólise de estado sólido, aumenta a concentração de radicais hidroxílicos para as reações de fase gasosas e do carvão e reduz a taxa de oxidação do carvão decrescendo sua temperatura e "apagando" os sítios reativos.

Diante da complexidade e das desvantagens operacionais apresentadas pelos processos de combustão convencionais, era desejável o desenvolvimento de um novo combustível oriundo de biomassa que atendesse aos requisitos essenciais de combustão e superasse as desvantagens técnicas dos combustíveis já conhecidos.

Neste sentido, já foram realizados vários estudos para desenvolvimento de novos combustíveis a partir de biomassa e algumas tentativas já apresentaram resultados satisfatórios, como no caso de um combustível de celulignina mencionado no artigo "Cellulignin: a new thermoelectric fuel" de Daltro G. Pinatti, Christian A. Vieira, José A. da Cruz e Rosa A. Conte, que se refere a um produto de celulignina genérica obtido através de um processo de pré-hidrólise de biomassa sem controle optimizado. Entretanto, ainda era desejável um combustível que apresentasse resultados ainda mais vantajosos principalmente do ponto de vista econômico e das aplicações às principais tecnologias termoelétricas: fornos cadeiras, turbinas a gás e geração de energia por magneto hidrodinâmica (MHD).

É, portanto, o objetivo da presente invenção prover um novo combustível celulignina com propriedades catalíticas que atenda a estas necessidades do mercado, com aperfeiçoadas características de combustão.

#### Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a um combustível de celulignina catalítica que é composto de celulose e lignina globulizada e que apresenta uma superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m<sup>2</sup>/g, com valor médio de 2,0 m<sup>2</sup>/g.

Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 apresenta um diagrama esquemático da estrutura celular da biomassa.

5 A Figura 2 ilustra as etapas do processo convencional de combustão de combustíveis sólidos.

As Figuras 3a a 3e referem-se a microfotografias da estrutura da celulignina de acordo com a presente invenção enquanto que a Figura 4 ilustra graficamente difratogramas de Raio-X para madeira, celulose e celulignina.

10 A Figura 5 apresenta um gráfico da variação de entalpia para os reagentes em um processo de combustão catalítica de carvão e a Figura 6 relaciona o tempo de queima de carvão mineral com o tamanho de partícula. As Figuras 7a e 7b, por sua vez, referem-se à potência irradiada na combustão da celulignina de acordo com a invenção.

15 As Figuras 8 a 12b ilustram sistemas e equipamentos utilizáveis para combustão do combustível celulignina ora definido.

Descrição Detalhada da Invenção

20 Após detalhados estudos os inventores chegaram a um combustível de celulignina catalítica obtido a partir de biomassa que permite um resultado surpreendente em sua combustão. O combustível de celulignina catalítica da invenção é preparado por um processo de pré-hidrólise de biomassa que utiliza um reator tal como descrito no pedido de patente depositado nesta mesma data para "Aparelho e Processo de pré-hidrólise de biomassa". A referida pré-hidrólise pode ser realizada em qualquer tipo de biomassa, tal como madeira, bagaço e palha de cana, resíduos vegetais, cascas, capim, parte orgânica do lixo, etc.

30 O processo de pré-hidrólise descrito no pedido de patente acima mencionado compreende genericamente etapas de descarregamento da biomassa em um alimentador helicoidal, seguida pelo início, no dispositivo de pré-hidrólise de biomassa, de uma operação de pressurização que compreende as seguintes etapas: 1) inundação do dispositivo de pré-hidrólise de biomassa com solução ácida pré-aquecida, 2) aquecimento e 3) pressuriza-

ção, sendo que o referido processo se distingue pelo fato de que a pré-hidrólise é executada simultaneamente com uma oscilação rotatória do aparelho de pré-hidrólise de biomassa, purga do vapor e controle da temperatura, pressão, teor de ácido, tempo de pré-hidrólise e relação

- 5 líquido/sólido, acompanhamento do teor de açúcar até um valor próximo de 10 Bricks através de um dispositivo medidor de açúcar. A seguir efetua-se etapas de descarga do pré-hidrolisado no tanque através de um trocador de calor, lavagem de recuperação do açúcar; e descarga da celulignina em lavadores mecânicos ou carretas a serem lavadas por percolação.

10 Fazendo-se novamente referência à Figura 1 e à Tabela 1 apresentada acima, observa-se que de acordo com os processos de hidrólise da biomassa a liberação das fibras da celulose não é total, tendo em vista que a hemicelulose tem sua maior concentração na Segunda camada ( $S_2$ ) da parede secundária. Com o processo de pré-hidrólise ora desenvolvido alcançou-se um produto com superfície específica de cerca de 1,5 a  $2,5\text{m}^2/\text{g}$ , com valor médio de  $2\text{m}^2/\text{g}$ , medidos por BET (Brunauer, Emmett e Teller) e número de Iodo 100 significando que tal processo de pré-hidrólise alcança o nível onde ocorre a liberação parcial da macrofibrila.

15 A comprovação dessa liberação das macrofibrilas está ilustrada nas microfotografias apresentadas nas Figuras 3a a 3e. A figura 3a mostra a microestrutura da celulignina catalítica de acordo com a invenção, após a pré-hidrólise, com aumento de 1000 vezes (escala de  $10\mu\text{m}$ ). A figura 3b apresenta uma parede celular mostrando a lamela do meio com aumento de 10.000 vezes (escala de  $1\mu\text{m}$ ), enquanto que a figura 3c mostra a parede cellular com aumento de 50.000 (escala de  $100\text{nm}$ ) e a figura 3d mostra a parede celular com aumento de 100.000 vezes (escala de  $100\text{nm}$ ). A figura 25 3e mostra a microestrutura de uma segunda amostra onde se nota a globularização da lignina.

30 A combinação de uma estrutura aberta com manutenção da cristalinidade da celulose demonstrada pela difração de Raio X conforme pode ser verificado na Figura 4, permite alcançar as seguintes características do combustível celulignina:

1 - Devido à manutenção da cristalinidade da celulose, é possível efetuar a moagem da celulignina de acordo com a presente invenção até abaixo de 200 $\mu\text{m}$  usando moinhos de martelo sem necessidade de peneiramentos intermediários e com baixo consumo de energia (da ordem de 5 12kWh/t). Devido a esta característica, o novo combustível é denominado como sendo celulignina "catalítica".

2 - Fácil secagem da água em secadores rotativos, estufas ou ciclones: a celulignina de acordo com a invenção, tendo de partícula abaixo de 200 $\mu\text{m}$ , apresenta uma estrutura completamente aberta permitindo uma secagem a 500ppm de umidade a baixa temperatura, isto é, a 125° C (temperatura de gás de chaminé).

10 A água contida nas biomassas é uma das piores características para a combustão e a secagem conseguida para a celulignina da invenção secagem permite alcançar um valor de 18A 20MJ/kg para o calor de combustão, que é o dobro do calor de combustão das biomassas com umidade normal de 45%.

15 20 Observa-se que uma das grandes vantagens técnicas obtidas pela presente invenção, é que a celulignina catalítica pode ser secada externamente com o calor do gás de chaminé e ser posteriormente queimada de forma seca. Esta opção é inviável para a madeira bruta.

25 30 3 - Quando na forma de pó, sua densidade é de 600kg/m<sup>3</sup> na forma acomodada e 450kg/m<sup>3</sup> na forma não-acomodada. Isto representa uma densidade energética média de 20MJ/kg $\times$ 500kg/m<sup>3</sup> = 10<sup>4</sup>MJ/m<sup>3</sup> comparada com a densidade energética de 40MJ/kg $\times$ 800kg/m<sup>3</sup> = 3,2 $\times$ 10<sup>4</sup>MJ/m<sup>3</sup> para os óleos combustíveis, o que significa que as tancagens e manipulações do combustível celulignina catalítica são apenas três vezes superiores as de óleos combustíveis, sendo drasticamente mais fácil que a manipulação de biomassas brutas (madeiras ou resíduos vegetais) que demandam grandes volumes e grandes equipamentos.

30 4 - A dosagem da celulignina da invenção em combustores é feita, por exemplo, através de roscas helicoidais ou válvulas rotativas e alimentação de ar como gás de arraste na proporção ar:celulignina em torno

de 3,28:1 em peso e 1261,6:1 em volume. Isto confere à celulignina uma característica igual a dos gases ou líquidos nas operações de dosagem e alimentação, propiciando uma operação drasticamente mais fácil do que as dosagens e alimentações de combustíveis sólidos convencionais, especialmente biomassas.

5 - As microestruturas ampliadas mostram a revelação das macrofibrilas nas dimensões de 50nm. Esta técnica estabelece a correlação entre o processo (digestão da hemicelulose) e o produto (estrutura aberta com média superfície específica). Ela constitui uma das caracterizações do 10 produto bem como tecnologia de controle do processo de pré-hidrólise na produção do combustível celulignina catalítica.

6 - A tabela 4a ilustra a caracterização física dos Microporos (Sítios Ativos) e a tabela 4b apresenta a distribuição dos Meso e Macroporos. Os primeiros foram determinados por BET – Adsorção de N<sub>2</sub> e a dos últimos por porosimetria de mercúrio. A área específica total medida pelo BET está em torno de 2,20m<sup>2</sup>/g e a área específica dos macro e meso poros formam a maior parte da área total. Seu cálculo a partir do raio médio do poro medido pela porosimetria de mercúrio, admitindo geometria cilíndrica do poro ( $l = 2r$ ) resulta em 1,80m<sup>2</sup>/g. Esta conclusão está coerente com o baixo 20 volume de microporos ( $1,1 \times 10^{-3}$ cm<sup>3</sup>/g) medidos pelo BET. A distribuição dos macro e meso poros têm seu máximo entre 1 e 5µm (1000 a 5000nm), tamanho este coincidente com os vazios das células fotografadas pelo MEV (figura 3a, 3b e 3e). Os dados da tabela 4 e as microestruturas de MEV permitem a completa caracterização do combustível celulignina catalítica de 25 acordo com a presente invenção. Os microporos são medidos pelo número de iodo igual a 100 no caso da celulignina catalítica não há ainda instrumentação que permita avaliar a contribuição dos microporos (2 nm) na combustão.

P 0902606

15

Tabela 4a: Caracterização Física dos Microporos  
(Sítios Ativos -  $\phi < 2,0\text{nm}$ )

Amostras	Densidade Cristalina <sup>(1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	Área Específica <sup>(2)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Raio do Microporo <sup>(2)</sup> (nm)	Volume do Microporo <sup>(2)</sup> ( $\times 10^{-3}$ cm <sup>3</sup> /g)
1 - Madeira	1,284	0,459	0,948	0,217
2 - Celulignina s/ moagem - tempo de pré-hidrólise				
2a - 0,5h (oscilação)	1,331	0,756	0,980	0,371
2b - 1,0h (oscilação)	1,337	1,463	0,905	0,662
2c - 1,0h (estática)	1,314	1,342	0,970	0,651
2d - 2,0h (oscilação)	1,351	2,249	0,964	1,080
3-Efeito da Moagem				
3a- celulignina s/ moagem	1,252	2,483	1,197	1,496
3b- 297 $\mu\text{m} < \phi < 354\mu\text{m}$	1,353	2,758	0,997	1,375
3c- 177 $\mu\text{m} < \phi < 210\mu\text{m}$	1,368	2,013	1,135	1,143
3d- 125 $\mu\text{m} < \phi < 149\mu\text{m}$	1,375	2,114	1,032	1,090
3e- 88 $\mu\text{m} < \phi < 105\mu\text{m}$	1,372	1,915	0,962	0,921
3f- $\phi < 74\mu\text{m}$	1,346	3,179	0,914	1,454
4- Madeira e Celulignina carbonizada				
4a- madeira carbonizada	1,314	0,965	1,024	0,494
4b- celulignina de 0,5h	1,292	2,474	1,014	1,254
4c- celulignina de 1,0h	1,327	1,452	1,002	0,727
4d- celulignina de 2,0h	1,371	1,932	1,009	0,974
4e- dupla carbonização	1,421	2,497	1,000	1,248

(1) Picnometria de Hélio; Equip.: Utilizado: Ultrapicnometer Modelo: 1000 da Quantachrome - Versão: 1.62

(2) BET - Adsorção de N<sub>2</sub>; Equip.: Utilizado: Adsorímetro Nova da Quantachrome - Versão: 3.70

**Tabela 4b: Distribuição de Meso ( $2\text{nm} < \phi < 50\text{nm}$ ) e Macro ( $\phi > 50\text{nm}$ ) poros (cm $^3/\text{g}$ )**

Amostras	Raio Médio (nm)	Porosimetria de Mercúrio $D_p = \text{Diâmetro do Poro (nm)}$					Geometria cilíndrica do poro ( $r = 2l$ ) $(SV) = (2\pi r^2 \cdot \pi l) / (\pi r^2)$ $(SV) = (2l) / (2r)$ $S = 2V/l$ (m $^2/\text{g}$ )
		$10 < D_p < 100$	$100 < D_p < 1000$	$10^3 < D_p < 2 \times 10^3$	$2 \times 10^3 < D_p < 5 \times 10^3$	Total	
3a- celulignina $\phi > 2\text{mm}$ $\phi > 354\mu\text{m}$	631,2 1025,2	0,016 0,004	0,078 0,022	0,233 0,084	0,038 0,039	0,056 0,048	0,421 0,197
3b- 297 $\mu\text{m} < \phi < 354\mu\text{m}$ 210 $\mu\text{m} < \phi < 250\mu\text{m}$	893,0 987,2	0,006 0,009	0,033 0,027	0,095 0,084	0,052 0,048	0,046 0,051	2,668 0,758
3c- 177 $\mu\text{m} < \phi < 210\mu\text{m}$ 149 $\mu\text{m} < \phi < 177\mu\text{m}$	— 845,8	— 0,003	— 0,018	— 0,094	— 0,062	— 0,035	2,080 1,775
3d- 125 $\mu\text{m} < \phi < 149\mu\text{m}$ 105 $\mu\text{m} < \phi < 125\mu\text{m}$	— 1180,6	— 0,007	— 0,025	— 0,090	— 0,058	— 0,049	— 0,212
3e- 88 $\mu\text{m} < \phi < 105\mu\text{m}$ 74 $\mu\text{m} < \phi < 88\mu\text{m}$	— 1003,2	— 0,009	— 0,025	— 0,091	— 0,051	— 0,042	— 0,218
3f- $\phi < 74\mu\text{m}$	1715,4	0,008	0,023	0,106	0,163	0,530	0,830
							3,876
							$S = \text{Superfície do poro}$ $V = \text{Volume do poro}$ $r = \text{raio do poro}$ $l = \text{comprimento do poro}$

7 - A maior aplicação da celulignina da presente invenção é como combustível de caldeira, turbina a gás e geração de energia por magnetohidrodinâmica (MHD). Entretanto, além das aplicações como combustível, há várias outras aplicações nas seguintes áreas: componente de volumoso

- 5 para ração animal, pirólise para produção de óleos e carvão ativado, produção de negro de fumo (combustão incompleta), produção de metanol, resíduos de celulignina (aglomerados, MDF – Medium Density Fiber), substrato para fermentação semi-sólida (fungos, bactérias e enzimas), etc.

Muito embora a fórmula química precisa da celulignina de acordo com a invenção possa variar, sua fórmula química empírica é apresentada na Tabela 5 em comparação com as fórmulas químicas empíricas das madeiras, componentes da biomassa, carvões minerais e óleos combustíveis, esses dados fornecem uma boa referência para o entendimento dos efeitos aperfeiçoados obtidos pelo combustível ora desenvolvido.

15 **Tabela 5: Fórmulas químicas dos vários combustíveis**

Combustível (umidade)	Material	Carbono	Cinzas	Fórmula empírica
	Volátil (%)	fixo (%)	(%)	aproximada
1. Madeira mole (46%):				
• Douglas fir	86,2	13,7	0,1	$C_{4,4}H_{6,3}O_{2,5}N_{tr}$
20 • Pitch pine	-	-	-	$C_{4,9}H_{7,2}O_{2,0}N_{tr}$
• Hemlock	84,8	15,0	0,2	$C_{4,2}H_{6,4}O_{2,8}N_{tr}$
2. Madeira dura (32%):				
• Poplar	-	-	-	$C_{4,3}H_{6,3}O_{2,6}N_{tr}$
• White ash	-	-	-	$C_{4,1}H_{7,0}O_{2,7}N_{tr}$
25 3. Cascas:				
• Oak	-	-	-	$C_{3,3}H_{5,4}O_{3,1}N_{tr}$
• Pinho	-	-	-	$C_{4,5}H_{5,6}O_{2,4}N_{tr}$
4. Madeira				
• Seca (17%)	-	-	-	$C_{4,4}H_{6,0}$
30 • Úmida (50%)	-	-	-	$O_{2,4}N_{0,02}(H_2O)_{1,1}$
				$C_{4,4}H_{6,0}$
				$O_{2,4}N_{0,002}(H_2O)_{5,6}$

Tabela 5 - continuação

Combustível (umidade)	Material Volátil (%)	Carbono fixo (%)	Cinzas (%)	Fórmula empírica aproximada
5. Componentes da biomassa:				
5	• Celulose			$(C_6H_{10}O_5)_n$
	• Hemicelulose			$(C_5H_{10}O_5)_n$
	• Lignina			$(C_{10}H_7O_4)_n$
	• Celulignina catalítica			$C_{5,5}H_{4,2}O_{1,8}N_{tr}$
	• Carvão de celulose			$C_{6,7}H_{3,3}O_{1,0}N_{tr}$
10	6. Piche:			$C_{4,7}H_{5,8}O_{3,0}N_{tr}$
7. Carvões minerais:				
	• Lignito(37%)	-	-	-
	• Subbetuminoso			
	A(14%)	-	-	-
15	B(25%)	40,7	54,4	4,9
	C(31%)	-	-	-
	• Betuminoso			
	Baixo volátil	17,7	71,9	10,4
	Médio volátil	-	-	-
20	Alto volátil	6,4	81,4	12,2
	• Antracítico	6,4	81,4	12,2
	8. Óleos (APF - A1)	-	-	$C_{7,3}H_{11,1}O_{0,09}N_{0,02}$

Como pode ser verificado, as biomassas têm baixo teor de carbono (4,3 moles por fórmula-grama), médio teor de hidrogênio (6,5 moles por fórmula-grama) e alto teor de oxigênio (6,5 moles por fórmula-grama). Carvões minerais têm alto teor de carbono (6,5 moles por fórmula-grama), baixo teor de hidrogênio (4,3 moles por fórmula-grama) e baixo teor de oxigênio (0,15 moles por fórmula-grama). A celulignina catalítica de acordo com a invenção situa-se numa situação intermediária com teores de carbono (5,5) e hidrogênio (4,2) tendendo para o carvão mineral porém com teor de oxigênio intermediário (1,8 moles por fórmula-grama). De fato a celu-

lignina catalítica aproxima-se do carvão lignito, sendo, entretanto, obtida em 20 minutos de pré-hidrólise enquanto o carvão lignito levou milhares de anos para ser formado.

Outra grande vantagem do combustível celulignina ora desenvolvido é o seu baixíssimo teor de cinzas, preenchendo, por exemplo, os requisitos de combustível limpo para turbina a gás ( $\text{Na} + \text{K} < 5 \text{ ppm}$ ) quando processada na pré-hidrólise com água deionizada. Isto decorre da eficiência do processo de pré-hidrólise que solubiliza o K na forma de  $\text{K}_2\text{SO}_4$  solúvel em água que é posteriormente lixiviado na etapa de lavagem. Todas as impurezas contidas na madeira são reduzidas e mesmo as de maiores teores, tais como Ca, Mg, Al e Si presentes na madeira de eucalipto, por exemplo, não causam corrosão a quente nas superligas das turbinas a gás. A ciclonegacem dos gases de combustão a partir do combustível da invenção mostrou ser altamente eficiente na redução dos teores de cinzas ao nível da especificação das turbinas a gás (total de particulado  $< 200 \text{ ppm}$  e particulado com diâmetro  $> 5 \mu\text{m}$  estando em uma proporção menor que 8ppm).

Alguns pontos também devem ser ressaltados com relação às características aperfeiçoadas do combustível celulignina da presente invenção que trazem expressivas vantagens para os processos de combustão, quando comparada a combustíveis convencionais.

Como já mencionado anteriormente, na zona de pirólise sólida durante um processo de combustão, altas temperaturas favorecem produção de voláteis e baixas temperaturas favorecem a produção de carvão. Como já indicado pela tabela 2 acima, os produtos resultantes da pirólise da celulose e xilana resultam em um alto teor de alcatrão, o que acarreta uma combustão secundária próxima dos óleos para a madeira. No entanto, na celulignina catalítica de acordo com a presente invenção não há presença de xilana, resultando em teor menor de carvão nesta zona. Salienta-se, ainda, que a globulização da lignina na produção do combustível de celuliginina catalítica da invenção favorece a formação de voláteis e diminui o teor de carvão. Além disso, e tomando por base a influência da umidade na pirólise da partícula, tem-se que o combustível de celulignina catalítica, ao propiciar a

possibilidade de uma queima sem umidade e com baixo teor de cinzas, maximiza a temperatura de combustão, aumenta o teor de voláteis e diminui o teor de formação de carvão.

Outras vantagens técnicas obtidas de acordo com a invenção 5 podem ser claramente percebidas durante as reações de pré-combustão e nas reações de combustão primária, assim como nas reações de pós-combustão do combustível celulignina.

Na etapa de pré-combustão, observa-se que no caso da celulignina catalítica há diminuição do teor de cinzas, do teor de água e inexiste 10 tência de xilanos e estes aspectos favorecem a formação de CH<sub>4</sub> (produto da decomposição da celulose-R") em vez de C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (produto da decomposição da hemicelulose, inexistente na celulignina). Durante a combustão primária, a combustão da celulignina tem lugar em temperaturas mais altas, similares à combustão do CH<sub>4</sub> decorrente da decarboxilação do ácido acético 15 e decarbonilação do acetaldeído resultante da abertura dos anéis. Isto explica porque, na prática, a celulignina catalítica tem uma combustão similar a do gás natural e dos combustíveis líquidos voláteis. Finalmente, durante a etapa de pós-combustão a relação C:H no caso da celulignina catalítica é de 1:0,76, ou seja, é mais próxima dos carvões minerais do que da 20 madeira. O teor médio de oxigênio, entretanto, favorece a formação de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO, reforçando a explicação para a alta reatividade do combustível celulignina catalítica.

De forma a prover um melhor entendimento da semelhança das características de combustão da celulignina catalítica da presente invenção 25 com aquelas do carvão mineral, apresenta-se a seguir a teoria moderna da combustão de partículas porosas (Essenhigh) tendo em vista o seu significado para a invenção da combustão da celulignina.

- Taxa de perda de massa:  $m = m(a, \sigma)$  onde  $m$  = massa da partícula esférica,  $a$  = raio da partícula,  $d = 2a$  = diâmetro da partícula,  $\sigma$  = densidade da 30 partícula e  $m = (4/3)\pi a^3 \sigma$ .

$$\frac{dm}{dt} = \frac{\partial m}{\partial a} \frac{da}{dt} + \frac{\partial m}{\partial \sigma} \frac{d\sigma}{dt}$$

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi a^2 \sigma \frac{da}{dt} + \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{d\sigma}{dt}$$

$$R_s = \frac{dm/dt}{4\pi a^2} = \sigma \frac{da}{dt} + \frac{a}{3} \frac{d\sigma}{dt} = R_e + R_i = R_e \left[ 1 + \frac{R_i}{R_e} \right]$$

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{a \cdot d\sigma}{3\sigma \cdot da} = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

- $R_s$  = taxa de perda de massa pela superfície externa da partícula ( $\text{g/cm}^2\text{s}$ ) e  $R_i$  é a taxa de perda de massa pela superfície interna. A equação acima é uma equação diferencial inexata impossível de ser integrada devido à falta de uma relação entre  $\sigma$  e  $a$  (caminho de integração).
- Essenhigh (1988) propôs utilizar a equação de Thiele (1939) da catálise como caminho de integração de  $R_s$

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \left( \frac{d}{d_0} \right)^\alpha = \left( \frac{a}{a_0} \right)^\alpha \therefore \alpha = \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)}$$

- onde  $\alpha = 0$  significa densidade  $\sigma$  constante com combustão pela superfície externa e  $\alpha \rightarrow \infty$  significa diâmetro constante com combustão pela superfície interna (Este conceito é similar à catálise pela superfície externa ou pela superfície interna).
- Calculando a relação  $R_i/R_e$  tem-se:

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{R_i}{R_{im}} \frac{R_{im}}{R_e} = \eta \frac{R_{im}}{R_e}$$

- onde  $R_{im}$  é a máxima taxa de perda interna e  $\eta = R_i/R_{im}$  é o fator de efetividade de Thiele ( $0 < \eta < 1$ ) representando a relação entre a perda interna real e a máxima perda interna possível (Para partículas grandes ou de baixa porosidade, a perda de massa interna é desprezível e  $\eta \rightarrow 0$  enquanto que para partículas pequenas e grande porosidade a perda de massa interna é máxima e  $\eta = 1$ ).
- Defindo  $S_v$  como a área de superfície interna por unidade de volume  $V_p$  ( $\text{cm}^2/\text{cm}^3 = 1/\text{cm}$ ) e  $S_p$  como a área de superfície externa da partícula, tem-

se que a relação  $R_{im}/R_e$  é proporcional à relação das áreas interna e externa:

$$\frac{R_{im}}{R_e} = \frac{V_p S_v}{S_p} = \frac{\frac{4}{3}\pi a^3 S_v}{4\pi a^2} = \frac{a S_v}{3}$$

$$\frac{R_i}{R_e} = \frac{a}{3} S_v \eta = \frac{1}{3} \frac{d(\ln \sigma)}{d(\ln a)} = \frac{\alpha}{3}$$

$$\alpha = a S_v \eta$$

- Para os carvões minerais,  $\alpha$  varia de zero a 3 excepcionalmente alcançando o valor 6. Para o combustível celulignina catalítica temos  $S_v = \sigma S_g$  onde  $S_g$  é a superfície interna por unidade de massa resultando os seguintes valores para uma partícula de  $200\mu\text{m}$ :

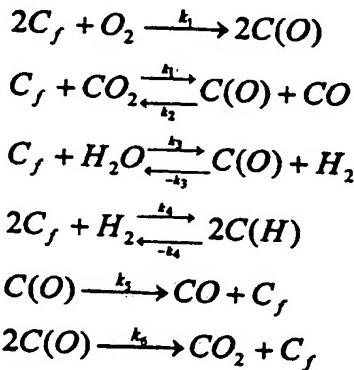
$S_g$	$\text{m}^2/\text{g}$	0,01	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	1,0	10,0
	$\text{m}^2/\text{kg}$	10	$10^2$	$2 \times 10^2$	$3 \times 10^2$	$4 \times 10^2$	$5 \times 10^2$	$10^3$	$10^4$
$\alpha = a \sigma S_g \eta$		1	10	20	30	40	50	100	1000
$(\sigma/\sigma_0) = (d/d_0)_\alpha$	0,9	0,349	0,122	0,042	0,015	0,005	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-46}$	
$p/(d/d_0) = 0,9$									

- Isto significa que para superfície específica maior que  $0,4\text{m}^2/\text{g}$  ( $\alpha = 40$ ) o combustível celulignina catalítica queima principalmente pela superfície interna, mantendo o diâmetro de partícula aproximadamente constante e variando sua densidade (queima de um fractal - 1<sup>a</sup> zona) caracterizando a nova invenção como combustível completamente catalítico de larga escala disponível na natureza e obtido a partir da pré-hidrólise de biomassa. As medidas de superfície específica (BET, porosimetria de mercúrio e MEV) indicam um valor médio de  $2,0\text{m}^2/\text{g}$ , resultando em  $\alpha = 200$ . As partículas de combustível líquido queimam pela superfície externa ( $\alpha = 0$  – 3<sup>a</sup> zona), e as partículas de carvão mineral têm combustão interna parcial ( $0 \leq \alpha \leq 3$  – 2<sup>a</sup> zona).
- Para o caso do carvão mineral,  $\alpha = S_v/\lambda$  onde  $\lambda$  é o parâmetro de Thiele dado por:

$$\lambda = (S_v \bar{\kappa} / \rho D_e)^{1/2}; \alpha = (\rho D_e S_v / \bar{\kappa})^{1/2}$$

onde  $\kappa$  = constante da velocidade de reação,  $\rho$  = densidade do gás reativo e  $D_e$  = coeficiente de difusão interna. Para a celulignina catalítica não há necessidade de determinação independente desses parâmetros porque eles combinam, resultando em um valor de  $\alpha$  relativamente alto ( $\alpha \geq 100$ ).

- 5 • Na combustão catalítica o oxigênio faz o ataque direto ao carbono numa reação em dois estágios (adsorção-deissorção), ilustrada na figura 5. Oxigênio é adsorvido e dissociado, formando  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}$  que é deadsorvido em seguida. Os componentes e produtos da reação são  $\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$  de acordo com as seguintes equações:



10

15

20

onde  $\text{C}_f$  indica um sítio livre,  $\text{C(O)}$  representa um átomo de oxigênio quimicamente adsorvido e  $\kappa_i$  são as constantes de reação. Os voláteis ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ) produzidos pela combustão catalítica completam sua combustão externamente à partícula com tempo de combustão muito curto (3ms). O tempo de combustão determinante é o do processo de adsorção-deissorção, sendo igual ou menor que 20ms (0,02s) para a celulignina catalítica.

O tempo de queima para o carvão mineral, líquidos (óleos) e para o combustível celulignina catalítica medido na forma de partícula isolada e na forma de nuvem de pó está ilustrado na Figura 6 e as fórmulas utilizadas nos cálculos correspondentes estão apresentadas a seguir.

Anexo I: Tempos de Combustão1a - Combustão de CarvãoTempo de Queima

i) a densidade constante:

$$5 \quad t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{96\phi D p_g} d_0^2$$

ii) a diâmetro constante

$$t_b = \frac{\rho_0 R T_m}{144\phi D p_g} d_0^2$$

onde:

 $\rho_0$  = densidade inicial da partícula  $\approx 1000 \text{ kg/m}^3$ 10  $R$  = constante universal dos gases =  $0,8106 \text{ m}^3 \text{ atm}/(\text{kmol K})$  $T_m$  = temperatura média =  $1600 \text{ K}$  $D$  = coeficiente de difusão =  $3,49 \times 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$  $P_g$  = pressão parcial de oxigênio =  $0,2 \text{ atm}$  $\phi$  = ordem de reação = 215  $d_0$  = diâmetro inicial da partícula (m)1b - Combustão de LíquidosTempo de Queima

$$t_b = \frac{d_0^2}{\lambda}$$

onde:

20  $d_0$  = diâmetro inicial $\lambda$  = taxa de evaporação =  $10 \pm 2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$  para hidrocarbonetos queimando em ar.

Na primeira forma, o tempo de queima é menor que a do carvão mineral por ser um combustível muito mais reativo. Na forma de nuvem de pó, há diminuição das perdas térmicas devido à transmissão de energia por radiação entre as partículas, diminuindo o tempo de queima para valores similares aos dos líquidos voláteis. Uma maneira de analisar esta questão é através de balanço de energia de Krishna and Berlad's para ignição de nuvens de pó de carvão mineral:

$$(const)T_i^{\beta-1} = \frac{\lambda_0 / a}{1 + R^2 D / a^2 \sigma}$$

onde o primeiro termo é a taxa de geração de energia,  $a$  é o raio da partícula,  $R$  é o raio da nuvem,  $\sigma$  é a densidade da partícula,  $D$  é a densidade da nuvem,  $\lambda_0$  é a condutividade térmica do ar e  $\beta$  é um coeficiente empírico. Se

- 5  $R^2 D / a^2 \sigma \ll 1$  tem-se  $a T_i^{\beta-1} = (const.)$  e se  $R^2 D / a^2 \sigma \gg 1$ , tem-se  $T_i^{\beta-1} = (const)a$ . Esta última está de acordo com a experiência mundial que recomenda moagem de carvão mineral a temperaturas não superiores a 70°C para evitar incineração da nuvem de pó nos moinhos. Para a injeção do combustível celulignina catalítica tem-se  $R = 0,1\text{m}$ ,  $a = 100 \times 10^{-6}\text{m}$ ,  $\sigma = 500 \text{ kg/m}^3$ ,  $D = 0,4\text{kg/m}^3$  resultando em  $R^2 D / a^2 \sigma = 800 \gg 1$ . Quanto menor o tamanho da partícula, menor a temperatura de ignição da nuvem de pó. Para carvão mineral, a temperatura teórica de ignição da nuvem é de 300 a 500°C e para celulignina catalítica, a temperatura de ignição é da ordem de 350°C (temperatura de pirólise). A presença de oxigênio na molécula do
- 10 combustível celulignina catalítica favorece a similaridade do processo de combustão do mesmo ao do carvão mineral (porém, com maior reatividade e maior temperatura de ignição) em relação à combustão da madeira que é de cinco etapas e seriamente limitada pela presença de água.
- 15

- Para estabelecer as características de combustão foram queimadas partículas de celulignina catalítica de diferentes diâmetros através de ignição com raio LASER e medidas da intensidade de irradiação com fotodiodos. Os resultados são mostrados nas Figuras 7a e 7b onde se notam dois regimes: 1º) acima de 250 μm a combustão é do tipo convencional (limitada pelo transporte de massa para dentro e fora da partícula) e 2º-) abaixo de 250 μm a combustão não é limitada por fluxo de massa (processo de adsorção de O<sub>2</sub> – desorção de CO). Os dois regimes ajustam-se à teoria de combustão catalítica de Thiele. Ressalta-se a importância da manutenção da cristalinidade da celulose no processo de pré-hidrólise para viabilizar a moagem em partículas de celulignina abaixo de 250μm a baixo custo.
- 20 a) Combustão convencional ( $\phi > 250 \mu\text{m}$ ): A celulignina catalítica é secada externamente ao combustor e a zona de secagem inexiste. O aquecimento é
- 25
- 30

rápido, a geração de voláteis é maximizada e a geração de carvão é minimizada. A celulignina catalítica não contém xilana predominando sua pirólise sólida, isto é, abertura do anel com produção de ácido acético, acetaldeído e carvão por decarbonilação do ácido acético e decarboxilação do acetaldeído na formação de CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub> e CO. As zonas de combustão primária e secundária dos voláteis são as mesmas descritas anteriormente.

b) Combustão Catalítica ( $\phi < 250\mu\text{m}$ ): A pré-hidrólise desloca a biomassa na direção da combustão do carvão mineral. A característica principal é a combustão não ser mais limitada por mecanismo de transporte do oxigênio para dentro e do CO para fora da celulignina catalítica devido à microestrutura da partícula. Desta forma, há adsorção física (O<sub>2</sub>) e química (O) em sítios ativos e a reação de Boudouard é favorecida. Reações de radicais hidroxílicos provocam rapidez nas zonas de aquecimento e pirólise sólida. A combustão catalítica acontece pela superfície interna média (2,0m<sup>2</sup>/g) sendo secundária a contribuição da superfície externa (0,1m<sup>2</sup>/g) da partícula. O arcabouço da celulignina catalítica é o de um fractal que se queima mantendo o diâmetro da partícula aproximadamente constante e diminuindo a densidade da partícula. Quando a espessura da parede do fractal alcança um tamanho crítico, há o colapso da partícula (sublimação). Tem-se, portanto, que este processo elimina a formação de carvão residual, resultando em combustão completa.

Os combustores utilizáveis com relação à celulignina catalítica da presente invenção dependerão do tipo de combustão específica a ser empregado. Neste sentido os principais métodos de combustão de biomassa são: combustão em pilha, lançador-esparramador, suspensão e leito fluidizado, sendo que o combustor lançador-esparramador é o mais proeminente do ponto de vista industrial. A característica dos dois primeiros é a completa separação física das cinco zonas de combustão. Na combustão por suspensão de partículas secas de biomassa ( $\phi < 2\text{mm}$ , TU < 15%) todas as zonas acontecem no meio do ar, de modo seqüencial. A queima em suspensão é a mais próxima da queima dos combustíveis líquidos. É o caso da

celulignina ora proposta que, devido à sua combustão catalítica, se aproxima da combustão de gases ou líquidos.

- A combustão em leito fluidizado mantém o combustível em um leito de areia ou calcário suspensos por ar. Todas as zonas de reação 5 acontecem no mesmo lugar (fisicamente não separáveis). A eficiência da combustão é baixa devido ao excesso de ar (100 a 140%) para manter o leito fluido e a temperatura é mantida abaixo do ponto de fusão das cinzas para não colapsar o leito. No caso da celulignina catalítica, a combustão em suspensão pode ser feita com ar estequiométrico e sem limitação de temperatura devido ao baixíssimo teor de cinzas. Os três parâmetros principais na 10 combustão são calor útil, eficiência térmica e temperatura de combustão.

$$H_v = CCS - PT ; \eta = [1 - (PT/CCS)] \times 100$$

Onde CCS é a capacidade calorífica superior e PT são as perdas térmicas pela chaminé, cinzas (incluindo carbono não-queimado), radiação e outros.

- 15 As perdas na chaminé são dadas por:

$$PT = \sum_i m_i (Cp_i \Delta T) + m_{H_2O} \lambda_{H_2O}$$

- onde  $m_i$  é o número de moles dos gases de chaminé ( $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $H_2O$ ),  $Cp_i$  é a capacidade calorífica de cada espécie,  $\Delta T$  é a diferença de temperatura entre a chaminé e o ambiente,  $m_{H_2O}$  é o número de moles de água e  $\lambda_{H_2O}$  é o calor de vaporização molar da água.

- As perdas por radiação são da ordem de 4% e outras perdas (cinza, carvão não-queimado) são da ordem de 2%. A eficiência de combustão de uma madeira com 50% de umidade é de 68%, com 17% de umidade é de 79% e da celulignina catalítica é de 85% (próximo dos valores do carvão mineral) devido à ausência de umidade, cinzas e excesso de ar. O combustível celulignina catalítica permite alcançar temperaturas próximas da adiabática (1920 K) embora as temperaturas dos tubos geradores de vapor das caldeiras sejam limitadas a 840K.

- As taxas de liberação de calor para os diferentes métodos de 30 combustão são dadas por  $I = h dW/dt$  onde  $I$  é a intensidade da chama,

$dW/dt$  é a mudança de peso em função do tempo e  $h$  é o calor de combustão. A tabela 6 apresenta várias taxas para os vários métodos de combustão:

5 Tabela 6: Taxas de liberação de calor para os vários métodos de combustão.

Método de combustão	Madeira	Carvão mineral
Combustão em pilha	8,5GJ/m <sup>2</sup> h	
Grade inclinada	3,5GJ/m <sup>2</sup> h	
Lançador-esparramador	10,4GJ/m <sup>2</sup> h	8,8GJ/m <sup>2</sup> h
Suspensão	550GJ/m <sup>3</sup> h	
Leito fluidizado	470GJ/m <sup>3</sup> h	

A reatividade da celulignina catalítica é levemente superior à da biomassa (ausência de água, maior superfície específica) e o calor de combustão é o dobro, ocasionando uma taxa de liberação de calor duas vezes superior à da madeira. Por exemplo, 9kg/h de celulignina catalítica com calor de combustão de 20MJ/kg queimam em suspensão em um volume de  $\phi = 2\text{cm}$  e  $L = 50\text{cm}$ , ou seja,  $(9 \times 20 / (\pi \times (0,01)^2 \times 0,5)) = 1.146\text{GJ/m}^3\text{h}$ .

10 Os exemplos ilustrativos de equipamentos apresentados a seguir servirão para melhor descrever a presente invenção. Entretanto, os dados e procedimentos ilustrados referem-se meramente a algumas modalidades de concretização da presente invenção e não devem ser tomados como limitativos do escopo da mesma.

15 A completa caracterização do combustível celulignina catalítica envolve elementos da celulignina como material de partida, das características específicas de combustão e dos equipamentos de manipulação e controle do combustível.

20 A figura 8 ilustra um sistema de alimentação composto de tanque de celulignina (8.1), válvula rotativa ou rosca helicoidal dosadora da alimentação da celulignina (8.5 e figuras 9 e 10), linha de alimentação do fluido bifásico ar/celulignina (proporção 3,28:1 em peso) (8.6) e aplicações 25 em caldeiras e fornos (pressão próxima à atmosférica,  $T = 1900^\circ\text{C}$ ), em tur-

binas a gás (pressão de 7 a 14 atm, T = 600 a 1100°C). O tanque de celulignina pode ser estacionário (preferencialmente na forma cilíndrica vertical), ou móvel (instalado em carretas similares aos tanques de transporte de rações ou de cimento). Devido à tendência da celulignina se acamar, os tanques são preferencialmente providos com fundo cônicoo ou plano e com manipuladores de pó do tipo pás rotativas (8.2; 8.3, 8.4), rosca helicoidal ou fundo com lona móvel a ar comprimido. Na saída da válvula rotativa ou rosca helicoidal dosadoras da celulignina é injetado ar de arraste para escoamento bifásico da celulignina na proporção de 3,28:1. O escoamento bifásico pode ser feito em canos metálicos, plásticos ou mangueiras, comportando-se a mistura ar/celulignina como se fosse um gás ou líquido. Em baixa pressão, a densidade energética da mistura ar/celulignina é de 7,14MJ/m<sup>3</sup>, enquanto que a do gás natural é de 32,9MJ/m<sup>3</sup> e a dos óleos combustíveis é de 28,0MJ/m<sup>3</sup>, permitindo instalações ainda compactas, simples e de comprimentos significativos das canalizações, para atender aos layouts das fábricas, térmoeletricas, etc..

A rosca helicoidal exemplificada na Figura 9 é composta de corpo (9.1), bucha (9.2), rosca helicoidal (9.3), retentor de pó (9.4), rolamentos (9.5), flanges (9.6), polia de acionamento (9.7) e injeção de ar para escoamento bifásico (9.8). A dosagem de celulignina é feita pela rotação da rosca helicoidal e variação do seu diâmetro e, em geral, é utilizada para baixas capacidades (<150 kg/h). A eliminação da influência da diferença de pressão entre o tanque de celulignina e o gás de arraste na dosagem do pó transportado pela rosca helicoidal é feita através da impedância do comprimento de rosca entre o corpo do tanque e gás de arraste do fluxo bifásico. As válvulas rotativas ilustradas na Figura 10 são disponíveis no mercado para capacidades superiores a 150 kg/h e composta de corpo (10.1), pás (10.2), eixo de acionamento (10.3), janelas de inspeção (10.4) e, eventualmente, refrigeração (10.5). A dosagem é feita através da rotação, do diâmetro e comprimento das válvulas.

### Combustores

As aplicações dos combustores em caldeiras e fornos são diretas, tendo em vista o baixo teor de cinzas da celulignina (< 0,2%) e as providências já existentes nestes equipamentos para a retirada das cinzas resíduais. Para aplicações em turbinas a gás, são necessárias as seguintes providências: a) câmara de combustão com injeção de ar primário (combustão estequiométrica) e ar secundário (arraste das cinzas da câmara de combustão para o ciclone e resfriamento dos gases de combustão até a temperatura de trabalho da turbina); b) ciclone de limpeza dos gases (remoção dos particulados) e c) eventual filtro cerâmico para turbinas de alta temperatura (1100°C – superligas monocristalinas) sendo que para superligas policristalinas ou com solidificação direcional, são dispensáveis estes filtros. As especificações de Na + K < 5ppm, no combustível celulignina catalítica e de teor particulados totais de 200ppm com diâmetro > 5µm menor que 8ppm nos gases de combustão foram alcançadas sem a necessidade de filtros cerâmicos.

### Combustor Axial

A figura 11 mostra um exemplo de combustor axial para caracterização da combustão da celulignina catalítica. A ignição pode ser feita de vários modos, tais como micromacaçicos de GLP, gás natural, etc., a arco elétrico, resistência elétrica ou tubo de gás quente. Razões de facilidade, automação e baixo custo favorecem a ignição com maçaçicos de GLP ou gás natural (consumo de 0,022 kg de GLP/kg de celulignina, representando 5% da capacidade calorífica do combustor). Ressaltam-se dois fatores relacionados com a ignição da celulignina catalítica: primeiro, a necessidade de a mesma ser aquecida até a temperatura de pirólise (350°C) e segundo, a segurança operacional da celulignina catalítica em relação aos gases e líquidos combustíveis que incendeiam à temperatura ambiente. As aplicações práticas podem ser feitas com qualquer tipo de combustor (axial, swirler, cônico, etc.).

O combustor axial é composto de placa de montagem (11.1) com ou sem refrigeração, injetor de celulignina (11.2), injetor de ar de com-

bustão estequiométrica (11.3), fixação dos maçaricos de ignição (11.4) com ou sem refrigeração, maçaricos de ignição de GLP, gás natural, etc. (11.5), janela com visor (11.6). Os maçaricos de ignição são tão pequenos quanto se consegue no mercado porque as características catalíticas da celulignina permitem sua ignição instantânea e propagação da mesma para o fluxo bifásico ar/celulignina. A potência do maçarico de ignição é da ordem de 5% da potência para combustores de baixa capacidade (50kW) e tende a percentuais desprezíveis para combustores de alta capacidade. Para um escoamento bifásico com velocidade de 8,5m/s e diâmetro  $\phi = 16,5$  mm, a ignição se propaga num comprimento de 100 mm, dando um tempo de ignição de  $0,012s = 12ms$ . A combustão é completa em um comprimento de 0,7m, dando um tempo de residência de  $1/(8,5/2) = 0,16s = 160ms$  (utilizou-se uma velocidade média de  $8,5/2 = 4,25m/s$  tendo em vista que a velocidade de injeção no início da chama é de 8,5m/s e a velocidade no final da chama é praticamente nula). A relação tempo de residência/tempo de ignição é da ordem de dez vezes. Os tempos de ignição da celulignina catalítica tendem para os tempos de ignição de gases que são da ordem de 3ms.

Em geral, carvão mineral e combustíveis líquidos geram um comprimento de chama muito grande devido aos tempos de queima maiores (vide figura 6), exigindo combustores tipo swirler axial para redução do comprimento de chama. A característica catalítica da celulignina permite que se utilize combustores axiais com comprimentos de chama relativamente pequenos. O apagamento do maçarico de ignição resulta em apagamento da chama de celulignina catalítica, devido à necessidade de a mesma ser pirolisada a  $350^{\circ}C$ , dando à celulignina catalítica segurança completa no seu manuseio (combustível não incendiário ou explosivo). A celulignina catalítica não contém a hemicelulose, responsável pela característica incendiária das biomassas em forma de palhas (temperatura de pirólise =  $200^{\circ}C$ ), bem como, não pirolisa a baixa temperatura, não tendo as características explosivas dos gases e combustíveis líquidos (baixo ponto de fulgor). Por outro lado, acima de  $350^{\circ}C$ , sua combustão é catalítica com tempos de ignição próximos dos gases.

### Turbinas a Gás

Para aplicações dos combustores de celulignina em turbinas a gás são necessárias duas etapas adicionais ao combustor a saber: resfriamento dos gases e ciclone para redução de particulados. As figuras 12a e 5 12b mostram o combustor de celulignina, ciclonagem e coletor de particulados com montagem horizontal ou vertical. É composto de combustor (12.1), câmara de combustão (12.2), entrada de ar de resfriamento (12.3), câmara 10 do ar de resfriamento (12.4), setor de homogeneização (12.5), ciclone (12.6), coletor de particulados (12.7) e duto de conexão com a turbina (12.8). Na posição vertical, é adicionado um coletor de cinzas (12.9) antes de os gases de combustão serem dirigidos ao ciclone para coletar as cinzas fundidas durante a combustão estequiométrica.

O combustor ilustrado é fabricado em aço inox, exceto a câmara de combustão que é fabricada em superligas, devido às altas temperaturas 15 (1920°K), sendo refrigerada pelo ar de resfriamento. Parte do ar de resfriamento penetra em furos na parede da câmara de combustão criando uma camada periférica de ar de arraste das cinzas fundidas e particulados.

Uma das principais características das turbinas a gás é sua flexibilidade em relação a combustíveis, operando com gases tais como gás 20 natural, óleos evaporados e gases de processos (refinarias, altos-fornos e de gaseificadores); líquidos tais como líquidos limpos que são Naftas voláteis, destilados leves (Diesel, querosene) e óleos residuais viscosos e pesados; e sólidos. Combustíveis líquidos com alto teor de cinzas (óleos crus e residuais) demandam equipamentos de limpeza antes de sua utilização.

A tabela 7 ilustra as propriedades dos três tipos de combustíveis convencionais e da celulignina catalítica. Esta última situa-se entre o gás natural e destilados leves (combustíveis limpos) e as misturas de destilados pesados e óleo cru de baixa cinza. Não possui  $V_2O_5$ ,  $WO_3$ ,  $MO_3$  ou  $Pb$  e o teor de S é baixíssimo. O teor de Na + K é próximo ao dos combustíveis limpos para a celulignina catalítica limpa e próximo ao dos óleos crus de alta cinza e residuais pesados para a celulignina catalítica normal (tabela 8). A pré-hidrólise realizada com água deionizada é uma efetiva tecnologia de

produção da celulignina catalítica limpa como combustível para turbinas a gás. O único parâmetro fora das condições de combustível limpo é o teor total de cinzas (< 0,1%). Estas são significativamente reduzidas no ciclone, alcançando teores totais de particulados < 200ppm e teores menores que 5 ppm para partículas com tamanho maior que 5 $\mu$ m.

- 5 Gás natural e destilados não necessitam de tratamento de combustível. Misturas de destilados pesados, óleos crus de baixa cinza e especialmente crus de alta cinza e residuais pesados necessitam de lavagem do combustível que se baseia na solubilidade em água do sódio, potássio e cálcio. Há quatro processos convencionais de lavagem: centrífugo, elétrico D.C., elétrico A.C. e híbrido. A celulignina catalítica dispensa qualquer processo de lavagem, que tem sido utilizado para reduzir o teor de Na + K de 100ppm para os níveis de 5 a 0,5ppm nos óleos crus e residuais.

1902606

**Tabela 7 : Propriedades dos Combustíveis**

Propriedades	Destilados e Nasta				Celulignina Catalítica			Misturas de Destilados Pesados e Crus de Baixa Cinza			Cru de Alta Cinza e Resíduos Pesados
	Querosene	#2	Óleo #2	JP-4	Limpia	Normal	Cru de Baixa Cinza	Cru Típico da Líbia	Destilados Pesados		
Ponto Flash (°C)	54/71	48/104	66/93	< T.A. (1)	350 (2)	350 (2)	10/93	-	20	92	79/129
Ponto de Escoramento (°C)	-45	-48/-12	-23/-1	-	Qualquer	Qualquer	-9/43	-	-	-	-9/35
Visc. CS a 38°C	1.4/2.2	2.48/2.67	2.0/4.0	0.79	(4)	(3)	(4)	2/100	7,3	6,20	100/1800
SSU	-	34,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Grau API	-	38,1	35,0	53,2	-	-	-	-	-	-	-
Dens. Especif. a 38°C	0,78/0,83	0,85	0,82/0,88	0,7545 (5)	0,50	0,50	0,80/0,92	0,84	0,8786	0,92/1,05	-
Poder Calorífico MJ/kg	44,6/45,5	42,3	43,9/45,3	43,2/43,5	20,0	20,0	43,9/44,8	42,2	42,1	42,3/43,7	-
Cinzas (ppm)	1 a 5	0,001	0 a 20	-	1000	2000	20 a 200	36	-	-	100/1000
Resíduo de Carvão	0,01/0,1	0,104	0,03/0,3	-	-	-	0,3/3	2/10	-	-	-
Enxofre (%)	0,01/0,1	0,164 a 0,293	0,1/0,8	0,047	< 80ppm	280ppm	0,1/2,7	0,15	1,075	0,5/4,0	-
Hidrogênio (%)	12,8/14,5	12,83	12,0/13,2	14,75	4,3	4,3	12,0/13,2	-	12,40	10,0/12,5	-
Na + K (ppm)	0/1,5	-	0/1,0	-	5	< 60	0/50	2,2/4,5	-	1/350	-
Vanádio	0/0,1	-	0/0,1	-	Zero	Zero	0/15	0/1,0	-	\$/400	-
Chumbo	0/0,5	-	0/1,0	-	Zero	Zero	-	-	-	0/25,0	-
Cálcio	0/1,0	0/2,0	0/2,0	-	< 500	500	-	-	-	0/50	-

Tabela 7 : Propriedades dos Combustíveis (cont.)

Propriedades	Destilados e Nafta	Celulignina Catalítica	Misturas de Destilados Pesados e Crus de Baixa Cinza	Cru de Alta Cinza e Resíduos Pesados
Pré-Aquecimento do Combustível	Não	Não		
Atomização	Mecânica/ Ar de Baixa Pressão	Não	Ar Baixa Pressão/Alta Pressão	Ar Alta Pressão
Dessalinização	Não	Não	Alguma	Síum
Inibidor	Não	Não (limitada)	Limitada	Sempre
Lavagem da Turbina	Não	Não	Sim (exceto destilado)	Síum
Combustível inicial	Com Nafta	Ignição (GLP, gás natural, tubos aquecidos, resistência elétrica)	Alguns Combustíveis	Sempre
Custo	Maior	Intermediário	Baixa Cinza, Nível de Contaminantes limitado	Menor
Descrição	Destilado de baixa qualidade livre de cinzas	Pó poroso com teor de cinza limitado passível de redução por ciclones.	Alta cinza baixa volatilidad e	
Designação ASTM	1GT, 2GT, 3GT	(3-GT)	3GT	4GT
Temperatura de Entrada da Turbina	Mais Alta	Intermediária	Intermediária	Baixa

- (1) TA Temperatura Ambiente  
 (2) Temperatura de Pintilhão  
 (3) O fluido bifásico ar/celulignina escapa em qualquer temperatura  
 (4) Viscosidade do fluido bifásico celulignina/ar =  $1.985 \times 10^3 \text{ kg/m.s}$   
 (5) Densidade a 16°C

Tabela 8 - Impurezas Inorgânicas (mg/g) do Eucalipto, Celulignina Catalítica e Pré-hidrolizado

	Ca	K	Na	Mg	P	Al	Si	Mn	Fe	Zn	S
Eucalipto	560	400	< 140	160	170	50	<120	20	10	ND	140
Celulignina normal (1)	500	< 60	< 140	< 40	10	< 40	<120	< 4	< 10	< 6	< 80
Celulignina limpa (2)	< 53	< 5	< 1	< 60	< 2	< 40	<120	< 2	< 7	< 4	< 80
Pré-hidrolizado (3)	260	370	80	140	65	10	25	20	8	5	1950

(1) Celulignina processada com água potável filtrada, com análise semi-quantitativa por Raio-X

(2) Celulignina processada com água deionizada com análise semi-quantitativa por Raio-X, exceto K por ICP/AES e Na (AAS-chama)

(3) Balanço de massa não realizado devido à ausência de análise na água inicial e nas águas de lavagem

Para turbina a gás, normalmente são feitas especificações do nível do combustível. No caso da celulignina catalítica, devido às purificações dos ciclones acoplados ao combustor externo à turbina, as especificações devem ser feitas ao nível dos gases de combustão ou em termos de um "combustível equivalente".

A influência do teor de (Na + K) em ppm sobre a temperatura de trabalho da superliga Iconel 718 é dada por:

(Na + K) ppm	0,33	2,28	3,70	4,89	5,65
Temperatura (°C)	927	871	815	760	704

O combustível celulignina catalítica permite operar na faixa de 800 a 830°C. Para aumentar a resistência das superligas à corrosão a quente, são utilizadas proteções (coatings). A tabela 8 apresenta os principais tipos de proteção obtidos por difusão (Al, Pt, Rh, NiCrSi) e por sobrecamadas (Co, Cr, Al, Y). São utilizadas várias técnicas de deposição das sobrecamadas: plasma spray, sputtering, deposição de vapor por feixe eletrônico (PVD) e ladding. Atualmente, as resistências à corrosão a quente são limitadas pelos coatings e não pelos metais base dos rotores e estatores das turbinas. Proteção com plasma ou EB/PVD, entretanto, permitem alcançar 1600h de operação mesmo em condições agressivas.

O requisitos principais de um combustível de turbina a gás são: poder calorífico, limpeza, corrosividade, deposição/obstrução e disponibili-

dade. O combustível celulignina catalítica limpa obtida por pré-hidrólise da biomassa com água deionizada preenche todos os requisitos acima..

**Tabela 9:** Camadas (coatings) Protetoras das Turbinas

Especificação da Proteção	Elemento na Camada	Técnicas de Deposição	Aplicações Típicas	Capacidade em horas; Câmara de Combustão (870°C)
UC	Al	PC	Estatores de base de Co	
870	Al,Si	PC	Partes de base Ni	
RT-5	Al,Cr	DPC	Estatores de base Ni	
RT-17	Al,Ni	DPC	Níquel dopado com Tório	
RT-19	Al	DPC	Estatores de base Co (Serviço de alta temperatura)	
RT-21	Pt,Al	PC	Estatores e rotores à base de Ni	800
RT-22	Rh,Al	EP/PC	Rotores de base Ni	5000
BB	Pt,Rh,Al	EP/PC	Estatores e rotores de base Ni e Co	
RT-44	Co,Cr,Al, Y	EB/PVD	Estatores de base Co	
Sobrecamadas	Ni,Co,Cr, Al	EB/PVD	Sobrecamadas para serviços diversos	7000 (plasma) 14000 (plasma composto) 18000 (clad)

PC – Pack Cementation; DPC – Double Pack Cementation; EP – Eletroplating; EB

5 - Electron Beam;

PVD – Physical Vapor Deposition

## REIVINDICAÇÕES

1. Combustível de celulignina catalítica caracterizado por ser composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m<sup>2</sup>/g.
- 5 2. Combustível de celulignina de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de ser composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica média de cerca de 2 m<sup>2</sup>/g.
- 10 3. Combustível de celulignina de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de apresentar um valor de calor de combustão de cerca de 18 a 20 MJ/kg.
4. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de estar moído em partículas de tamanho inferior a 250 mm.
- 15 5. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por apresentar um tempo de ignição igual ou menor do que 20 ms (0,02s).
6. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por apresentar uma temperatura de volatização de cerca de 350°C.
- 20 7. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por um teor de Na + K menor ou igual a 5 ppm.
- 25 8. Combustível de celulignina de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores, caracterizado por gerar gases de combustão com particulados totais abaixo de 200 ppm, com partículas de diâmetro menor que 1 nm em concentração menor do que 8 ppm.

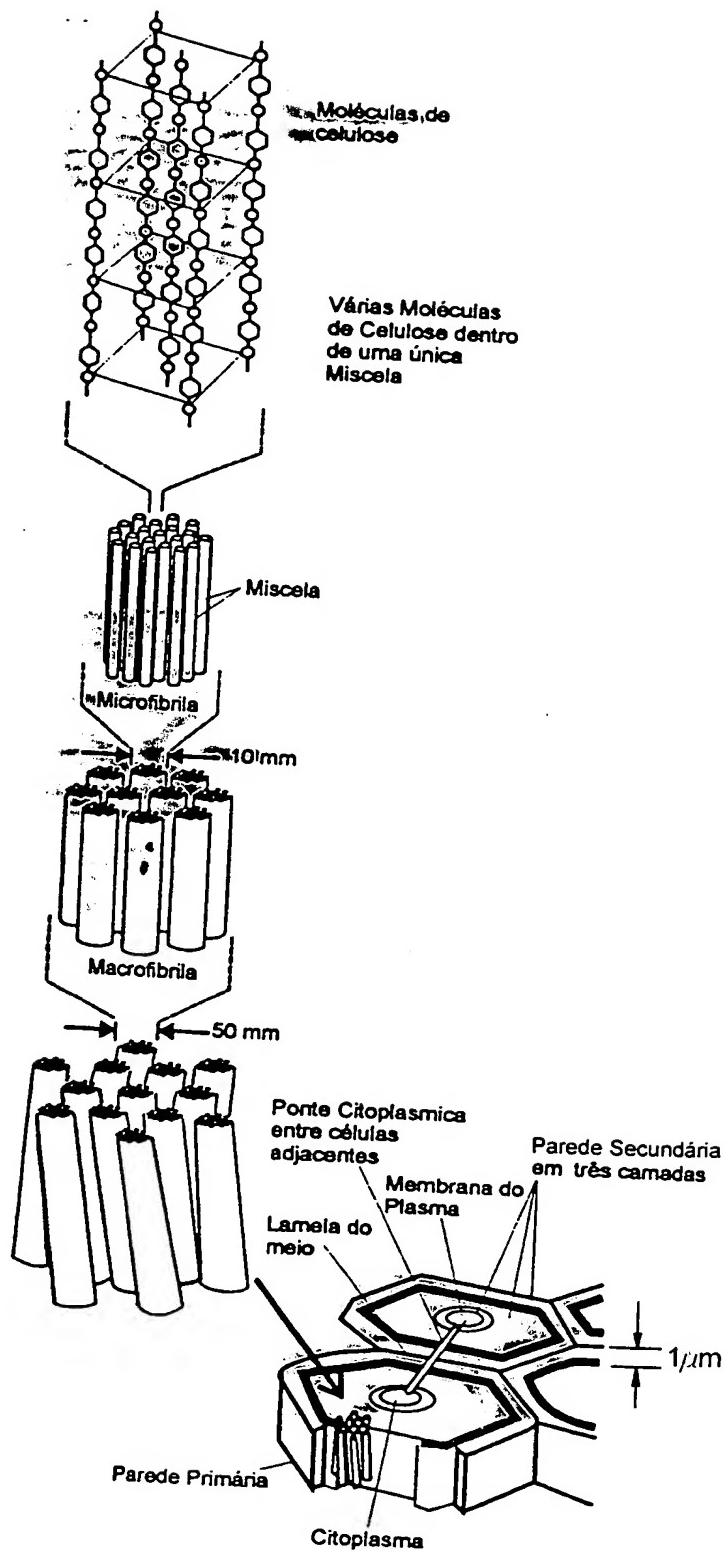
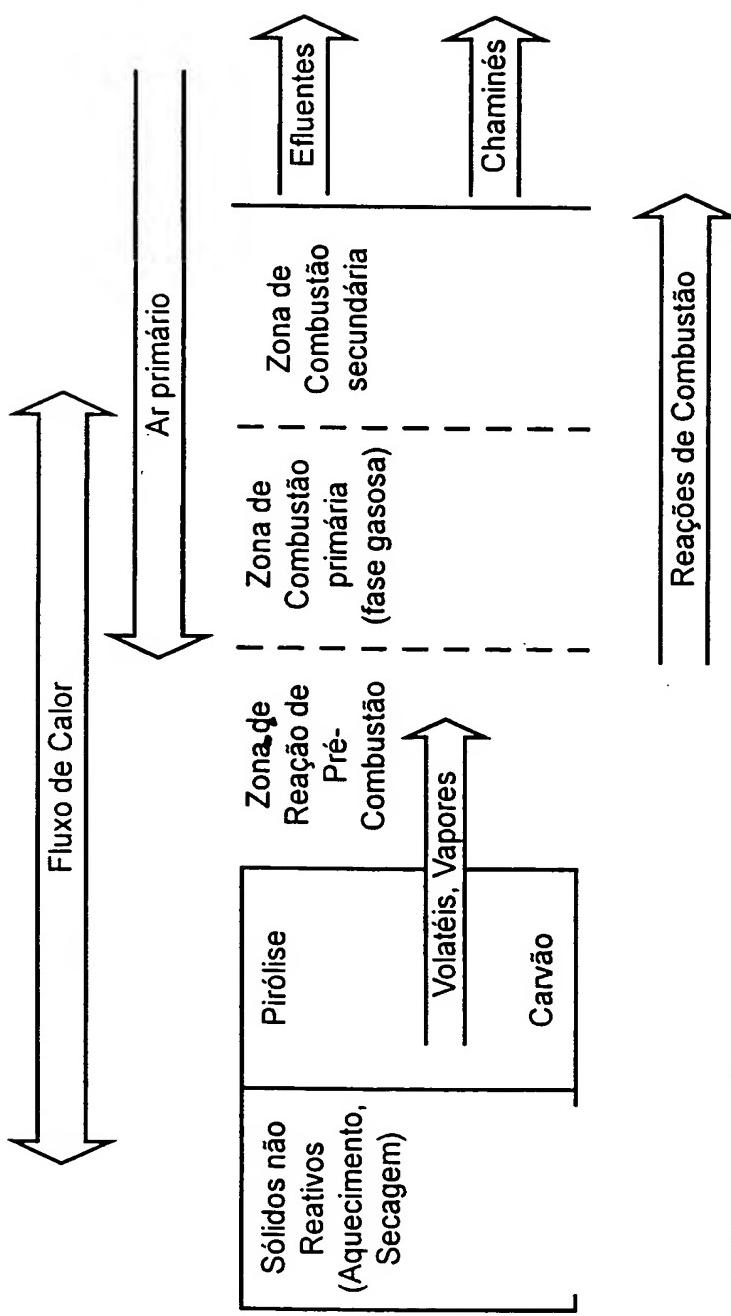


Figura 1: Estrutura Celular da Biomassa



**Figura 2:** Modelo conceitual da combustão de combustíveis sólidos  
Complexidade da combustão da madeira



Figura 3a

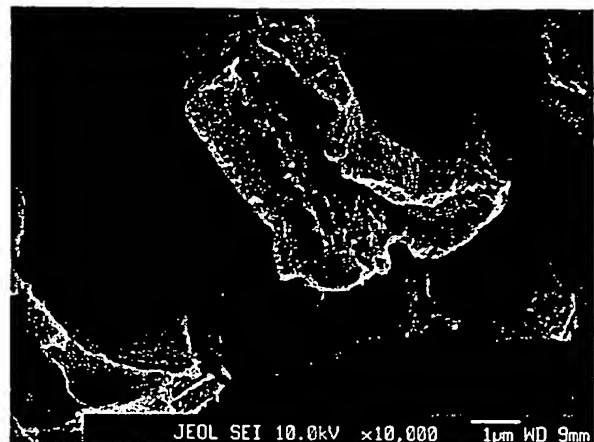


Figura 3b

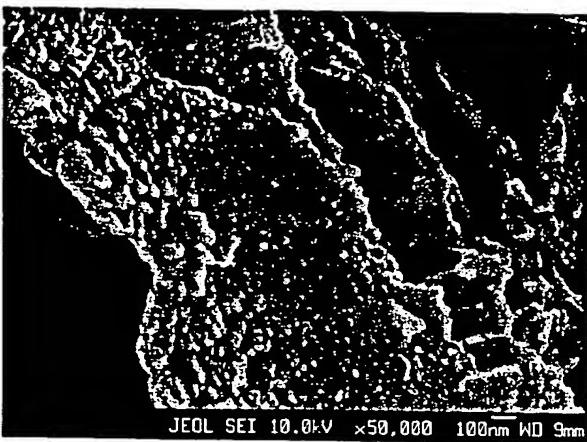


Figura 3c

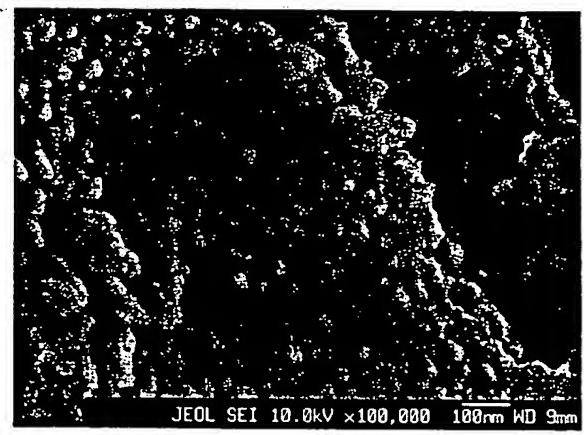
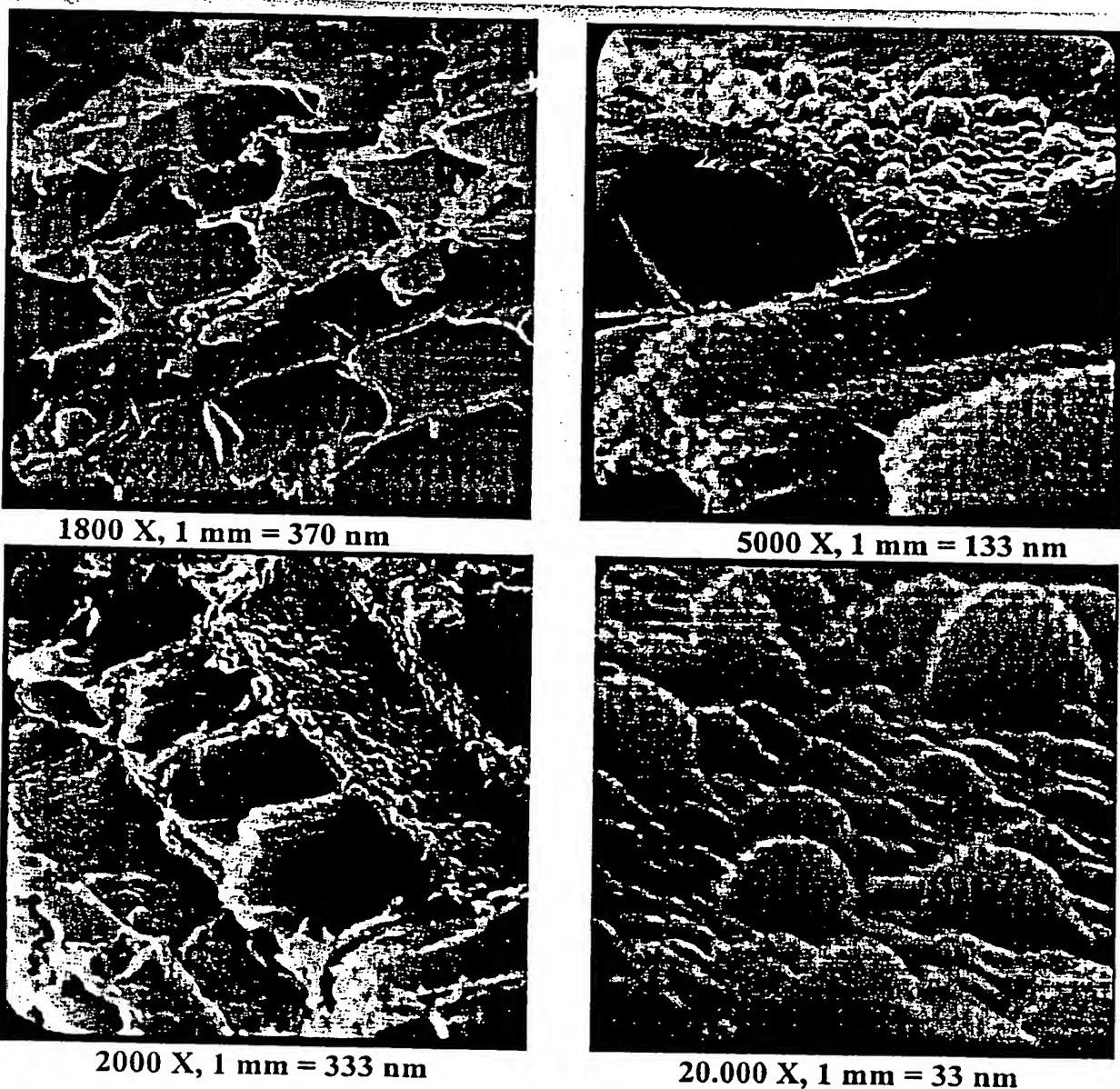
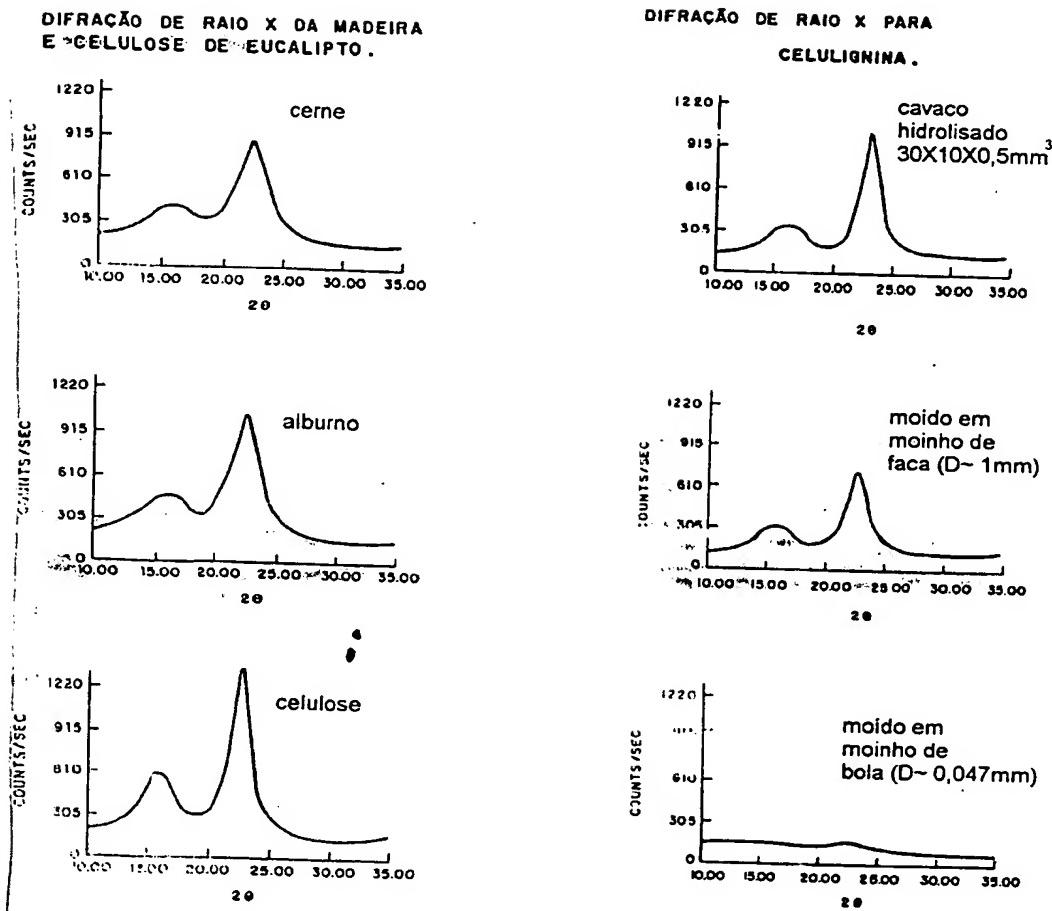


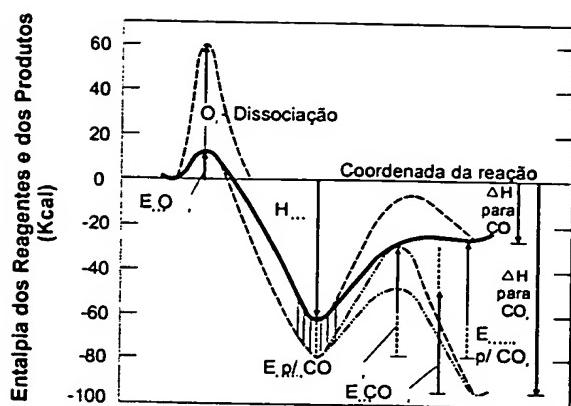
Figura 3d



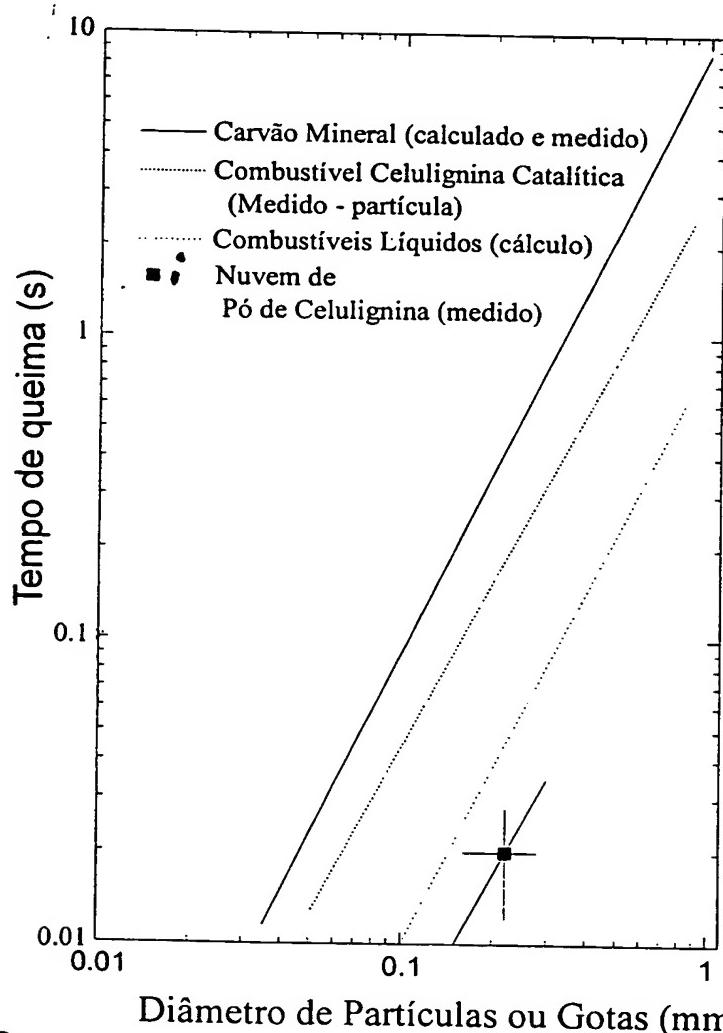
**Figura 3e:** Microestrutura da Celulignina com Lignina Globulizada



**Figura 4:** Difratogramas de Raio-X para madeira, celulose e celulignina



**Figura 5:** Variação da Entalpia dos Reagentes e Produtos com a coordenada da reação do Carbono-Oxigênio. É ilustrado a mudança da energia em processos de duas etapas (adsorção/dessorção) e comparação da adsorção e dissociação do oxigênio



**Figura 6:** Tempo de Queima versus Diâmetro de Partícula para carvão mineral, combustível celulignina catalítica partícula e em nuvem de pó e combustíveis líquidos (vide Anexo I)

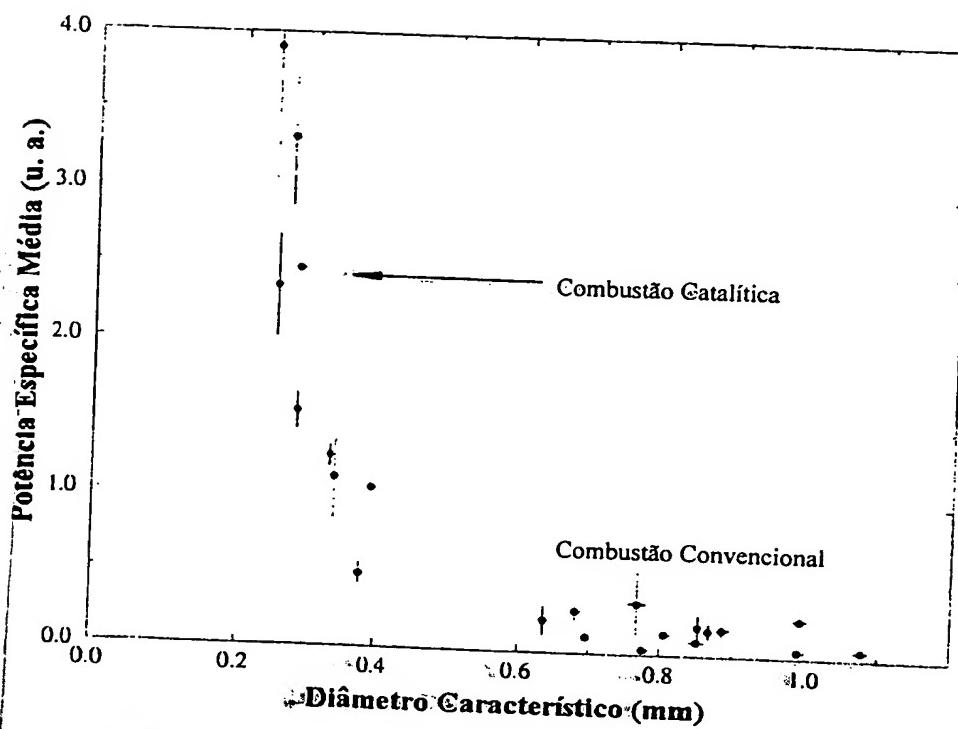


Figura 7a: Potência Específica Média Irradiada na Combustão de uma Partícula de Celulignina Catalítica (escala linear)

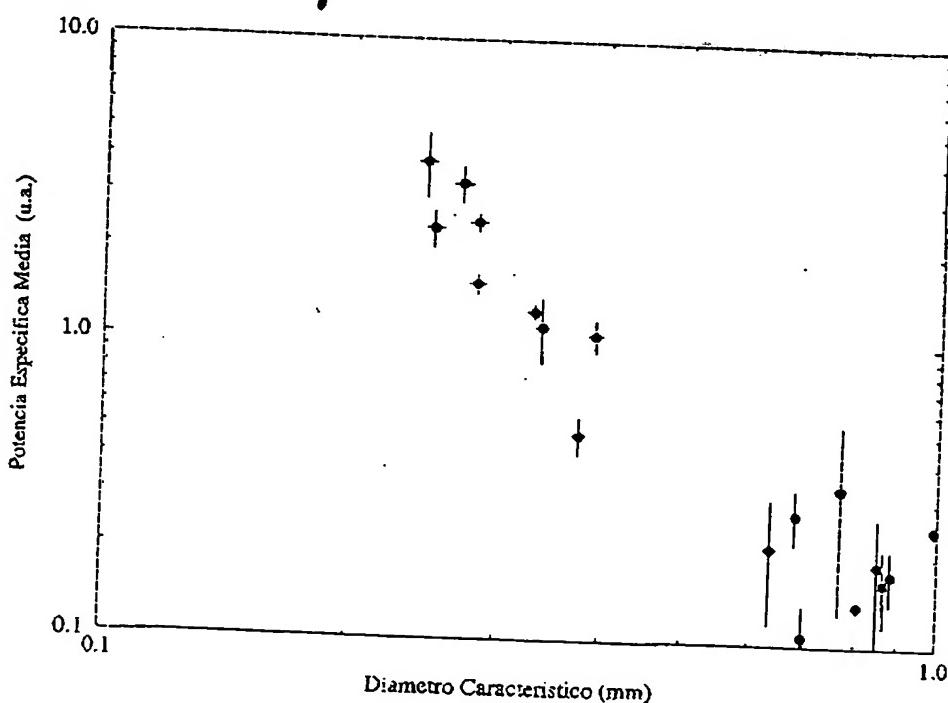
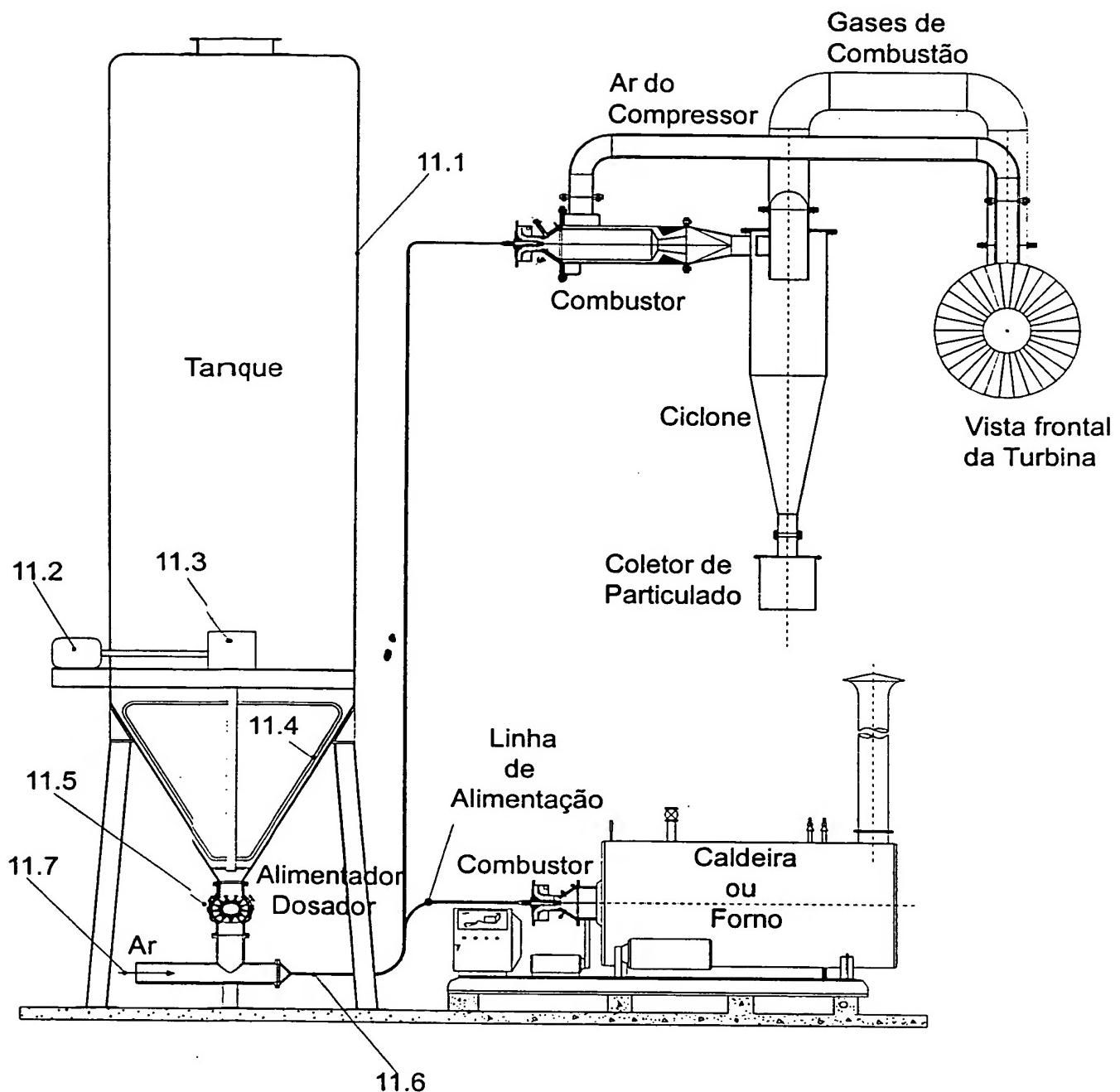


Figura 7b: Potência Específica Média Irradiada na Combustão de uma Partícula de Celulignina Catalítica (escala logarítmica)



**Figura 8:** Sistema de Alimentação de Celulignina Catalítica para Caldeiras/Fornos ou Turbina a Gás

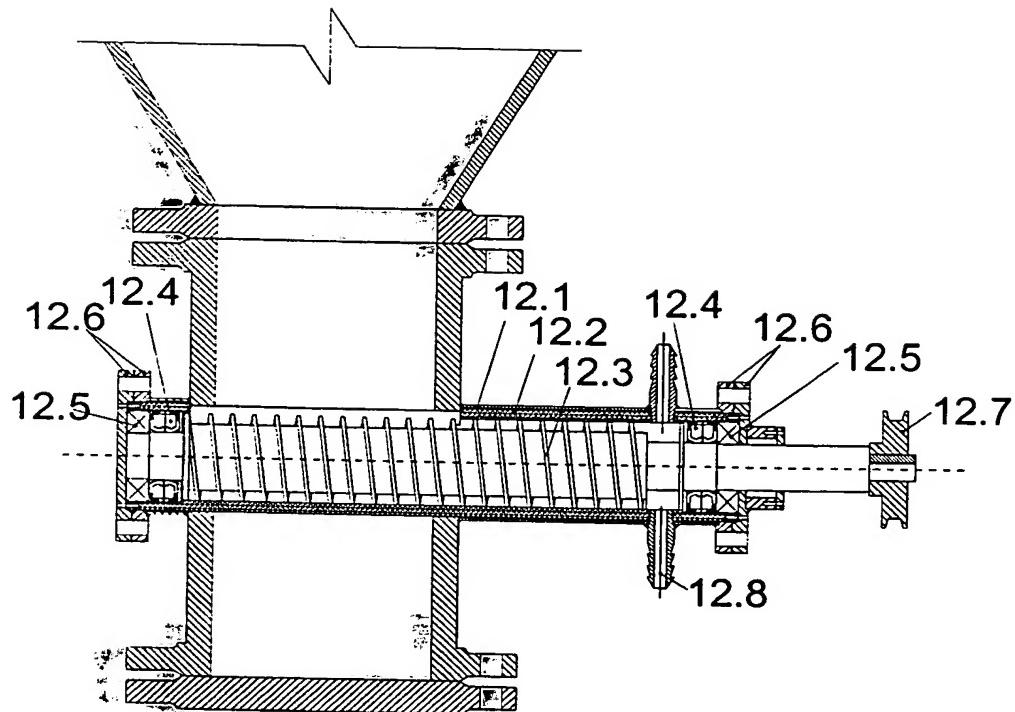


Figura 9: Rosca Helicoidal

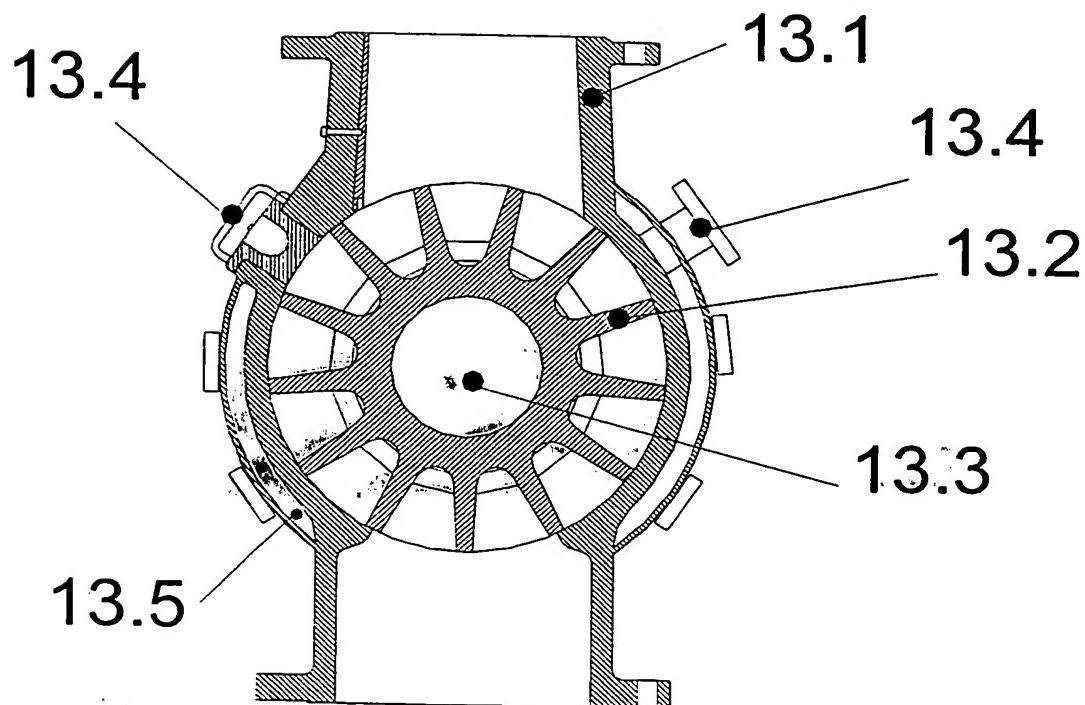
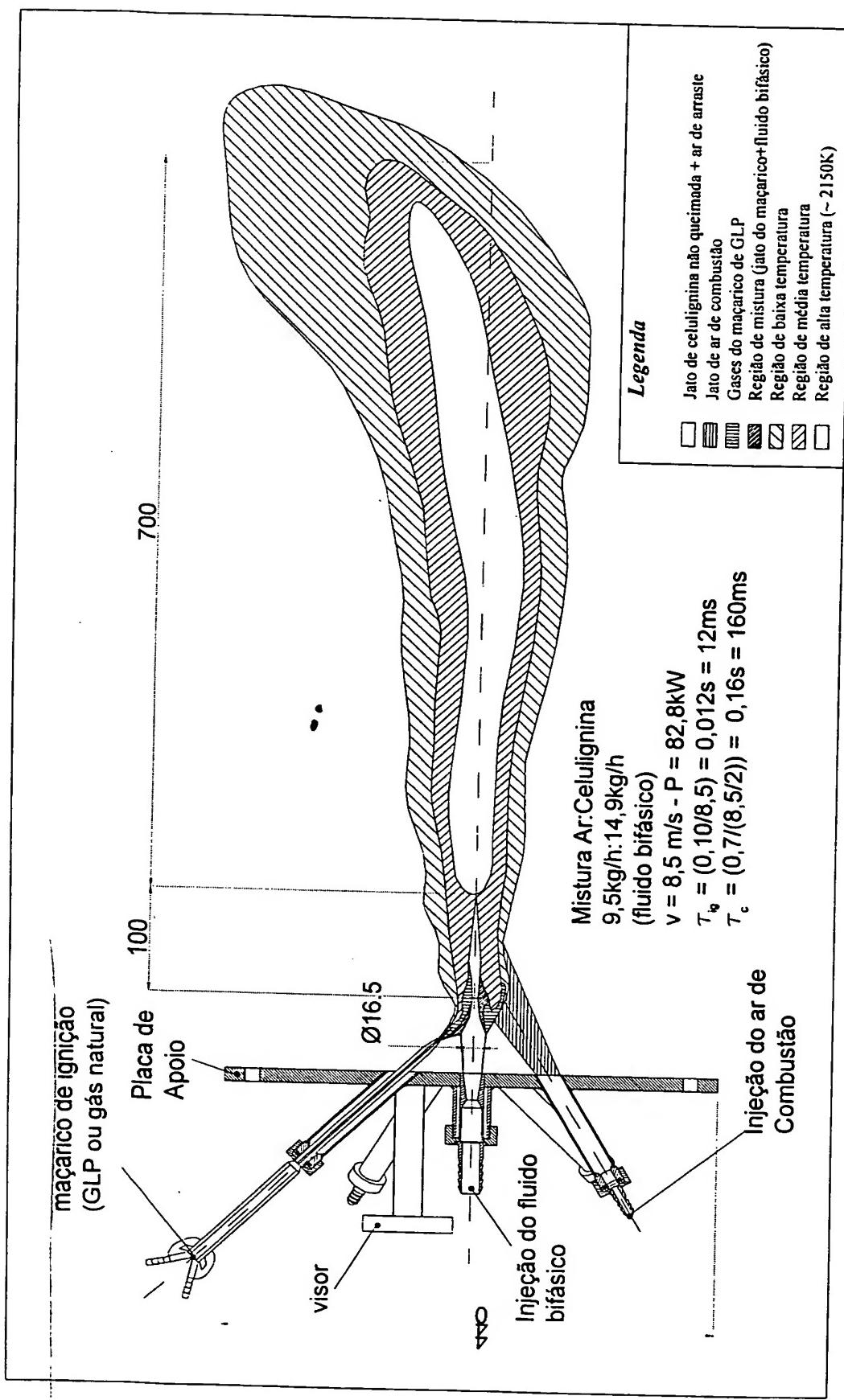
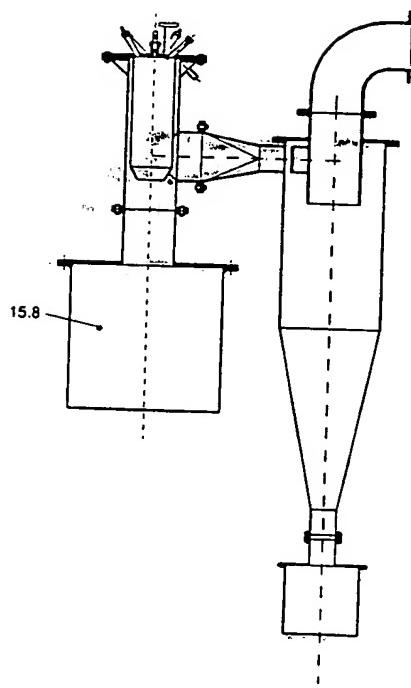


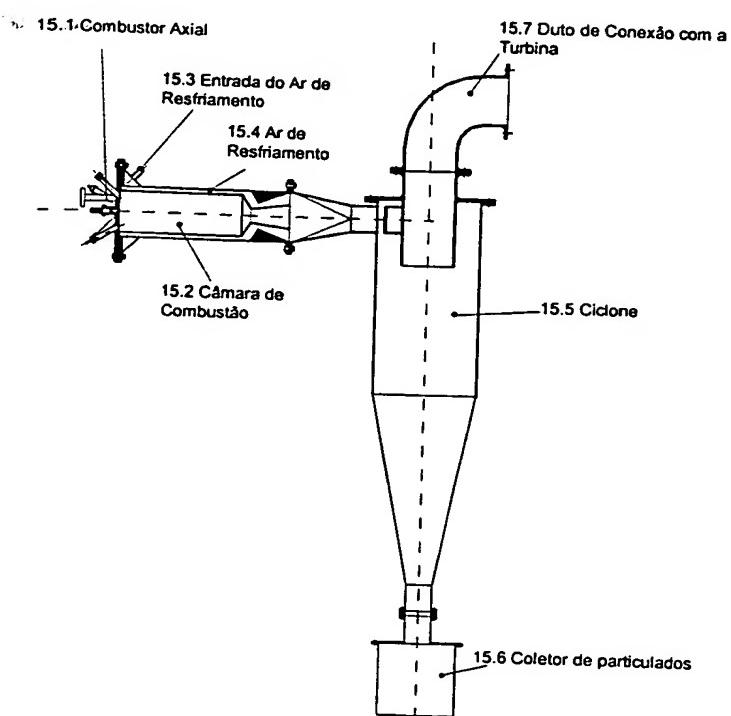
Figura 10: Válvula Rotativa



**Figura 11:** Combustor Axial com chama de Celulignina em ambiente aberto



**Figura 12a:** Combustor de Celulignina, Ciclonagem e Coletor de Particulados (Horizontal)



**Figura 12b:** Combustor de Celulignina, Ciclonagem e Coleta de Particulados Vertical)

## RESUMO

Patente de Invenção: "**COMBUSTÍVEL DE CELULIGNINA CATALÍTICA**".

A presente invenção refere-se a um combustível de celulignina catalítica obtido através de um processo de pré-hidrólise de biomassa e que é composto de celulose e lignina globulizada com superfície específica de cerca de 1,5 a 2,5 m<sup>2</sup>/g. O combustível de celulignina de acordo com a invenção permite sua moagem até partículas menores do que 250 µm e apresenta um valor de calor de combustão que pode chegar a valores de cerca de 18 a 20 MJ/kg e um tempo de ignição igual ou menor do que 20 ms (0,02s)

